

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-253461

(P2003-253461A)

(43) 公開日 平成15年9月10日(2003.9.10)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 2 3 C 22/34		C 2 3 C 22/34	4 J 0 3 6
C 0 8 G 59/14		C 0 8 G 59/14	4 K 0 2 6

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-57585(P2002-57585)

(22) 出願日 平成14年3月4日(2002.3.4)

(71) 出願人 000230054

日本ペイント株式会社

大阪府大阪市北区大淀北2丁目1番2号

(71) 出願人 000003207

トヨタ自動車株式会社

愛知県豊田市トヨタ町1番地

(71) 出願人 000002967

ダイハツ工業株式会社

大阪府池田市ダイハツ町1番1号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 金属表面処理用組成物

(57) 【要約】

【課題】 冷延鋼板等の鉄系基材、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等のアルミニウム系基材に対して好適に適用でき、リン、窒素、重金属の含有量が少なく、スラッジの発生を抑制し、かつ、得られる化成皮膜の密着性に優れた金属表面処理用組成物を提供する。

【解決手段】 ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、フッ素イオン、並びに、可溶性エポキシ樹脂を含有してなる金属表面処理用組成物であって、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、質量基準で、20～500ppmであり、上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、上記可溶性エポキシ樹脂は、樹脂100g当たり-NH₂及び／又は-NH₃⁺を少なくとも0.1モル有するものであり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2.5～4.5であることを特徴とする金属表面処理用組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、フッ素イオン、並びに、可溶性エポキシ樹脂を含有してなる金属表面処理用組成物であって、前記ジルコニウムイオン及び／又は前記チタニウムイオンの含有量は、質量基準で、2.0～500ppmであり、前記フッ素イオンの含有量は、前記ジルコニウムイオン及び／又は前記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、前記可溶性エポキシ樹脂は、樹脂100g当たり-NH₂及び／又は-NH₃⁺を少なくとも0.1モル有するものであり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2.5～4.5であることを特徴とする金属表面処理用組成物。

【請求項2】 可溶性エポキシ樹脂は、エポキシ当量150～1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型エポキシ樹脂にケチミンを付加し、更に酸により中和して得られるものである請求項1記載の金属表面処理用組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金属表面処理用組成物、更に詳しくは、冷延鋼板等の鉄系基材、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材、5000番系や6000番系アルミニウム合金等のアルミニウム系基材に対して、好適に適用できる金属表面処理用組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】自動車車体や部品等の金属成形体は、強度や軽量化等の観点から、一般的には、冷延鋼板等の鉄系基材、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材、5000番系や6000番系アルミニウム合金等のアルミニウム系基材から製造されているが、これらの金属成形体は、耐食性や耐磨耗性を向上させるために、通常、表面処理が行われている。

【0003】この表面処理方法は、一般的に、表面に付着している油分を除去するための脱脂処理、脱脂後水洗処理、後工程である化成処理における化成皮膜の形成を良好に行うための表面調整処理、リン酸亜鉛化成処理、及び、化成後水洗処理という一連の塗装前処理工程からなっている。鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材による成形体全てに適用することができる化成処理方法としては、リン酸亜鉛処理剤による化成処理方法が実用化されている。

【0004】しかしながら、リン酸亜鉛処理剤による化成処理方法では、処理剤中にリンや窒素を多量に含むことや、形成される化成皮膜の性能を向上させるために、ニッケル、マンガン等の重金属を処理剤中に多量に含有させることにより環境負荷の原因となったり、処理後の廃棄物としてリン酸亜鉛、リン酸鉄等のスラッジが多量に発生したり、表面調整処理が必要であったりする。

【0005】リン酸亜鉛以外の処理剤としては、特開2

000-282251号公報において、ジルコニウムイオン又はチタニウムイオン、リン酸イオン、及び、フッ素イオンを含んでなる酸性皮膜化成処理剤で化成処理するアルミニウム基材又はアルミニウム合金基材の塗装方法が提案されているが、ここで使用される処理剤は、アルミニウム系基材又はアルミニウム合金基材の電着塗装下地として実用化されているが、冷延鋼板、亜鉛鋼板のような鉄系基材や亜鉛系基材に対して適用する場合には、密着性に劣る問題点を有する。

【0006】また、アルミニウム基材やアルミニウム合金基材からなるアルミホイール等の自動車部品の表面処理法としては、素材の光輝感を生かすことができ、皮膜の密着性や防食性をより向上させることができる点から、クロメート処理が現在でも広く用いられている。しかし、近年の環境規制の動向からノンクロム化が求められおり、このような要求に応えるべく、種々の有機材と無機材との複合が提案されているが、特に密着性の点で満足できるものは得られず、更に改良が望まれていた。

【0007】従って、鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材全てに対して好適に適用でき、リン、窒素、重金属の含有量が少なく、リン酸亜鉛、リン酸鉄等のスラッジの発生を抑制し、リン酸亜鉛処理による化成処理方法において必要とされる表面調整処理を行う必要がなく、更に得られる化成皮膜の密着性に優れた化成処理剤の開発が望まれていた。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、上記現状に鑑み、冷延鋼板等の鉄系基材、亜鉛鋼板等の亜鉛系基材、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等のアルミニウム系基材に対して好適に適用でき、リン、窒素、重金属の含有量が少なく、スラッジの発生を抑制し、かつ、得られる化成皮膜の密着性に優れた金属表面処理用組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオン、フッ素イオン、並びに、可溶性エポキシ樹脂を含有してなる金属表面処理用組成物であって、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、質量基準で、2.0～500ppmであり、上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上であり、上記可溶性エポキシ樹脂は、樹脂100g当たり-NH₂及び／又は-NH₃⁺を少なくとも0.1モル有するものであり、実質的にリン酸イオンを含有せず、pHが2.5～4.5であることを特徴とする金属表面処理用組成物である。

【0010】上記可溶性エポキシ樹脂は、エポキシ当量150～1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型エポキシ樹脂にケチミンを

付加し、更に酸により中和して得られるものであることが好ましい。以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】本発明の金属表面処理組成物とは、金属鋼板や金属成形体を化成処理する組成物を意味するものであり、上記金属表面処理組成物を用いて浸漬等で化成処理を行うことにより、金属鋼板や金属成形体の耐食性を向上させることができ、化成処理後、基材に更に塗膜を形成する場合には、形成される塗膜の基材に対する密着性を向上させることができる。

【0012】本発明の金属表面処理用組成物は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオンを含有してなるものである。上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンは、本発明の金属表面処理用組成物において、化成皮膜形成成分であり、基材にこれらの成分を含む化成皮膜が形成されることにより、基材の耐食性や耐磨耗性を向上させることができる。

【0013】上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量は、質量基準で、下限が20ppm、上限が500ppmである。20ppm未満であると、基材に形成される化成皮膜の皮膜量が小さくなることによって、耐食性や耐磨耗性が低下するおそれがあり、500ppmを超えると、効率的に化成皮膜が形成されないおそれがある。好ましい下限は50ppm、好ましい上限は300ppmである。なお、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンの含有量とは、ジルコニウムイオンとチタニウムイオンとの合計の含有量を意味するものである。本発明の金属表面処理用組成物において、好ましい形態は、ジルコニウムイオンを必須成分として含有するものである。

【0014】上記ジルコニウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、 K_2ZrF_6 等のアルカリ金属フルオロジルコネート、 $(NH_4)_2ZrF_6$ 等のフルオロジルコネート； H_2ZrF_6 等のフルオロジルコネート酸等の可溶性フルオロジルコネート等；フッ化ジルコニウム；酸化ジルコニウム等を挙げることができる。

【0015】上記チタニウムイオンの供給源としては特に限定されず、例えば、アルカリ金属フルオロチタネート、 $(NH_4)_2TiF_6$ 等のフルオロチタネート； H_2TiF_6 等のフルオロチタネート酸等の可溶性フルオロチタネート等；フッ化チタン；酸化チタン等を挙げることができる。

【0016】本発明の金属表面処理用組成物は、フッ素イオンを含有してなるものである。上記フッ素イオンは、本発明の金属表面処理用組成物において、基材のエッチング剤としての役割を果たすものである。

【0017】上記フッ素イオンの含有量は、上記ジルコニウムイオン及び／又は上記チタニウムイオンに対して、モル比で、6倍以上である。本発明の金属表面処理用組成物において、上記フッ素イオンのモル数が上記ジ

ルコニウムイオンと上記チタニウムイオンとの合計モル数の6倍以上であることを意味するものである。6倍未満であると、エッチングが不充分となって、均一な皮膜を形成することができなくなり、塗装後の耐食性が低下するおそれがある。

【0018】上記フッ素イオンの供給源としては特に限定されず、例えば、フッ化水素酸、フッ化水素酸塩、フッ化硼素酸等を挙げることができる。なお、上記フッ素イオンの供給源として、上記ジルコニウムイオンや上記チタニウムイオンの供給源として挙げたジルコニウム又はチタンの錯体を用いる場合には、生成するフッ素イオンの量が不充分であるので、上記フッ素化合物を併用することが好ましい。

【0019】本発明の金属表面処理用組成物は、可溶性エポキシ樹脂を含有してなるものである。上記可溶性エポキシ樹脂とは、pH2.5に調整された溶液中において、溶解することができるエポキシ樹脂を意味するものである。pH2.5において、安定に溶解することができるエポキシ樹脂であることから、本発明の金属表面処理用組成物中においても、エポキシ樹脂が析出することを防止することができ、好適に上記金属表面処理用組成物中に含有させることができる。pHが2.5未満で析出する樹脂である場合には、本発明の金属表面処理用組成物中において析出するおそれがある。また、pH4.5を超える溶液中においては、溶解しないことが好ましい。4.5を超えて析出する樹脂である場合には、エポキシ樹脂を含む化成皮膜が形成されないおそれがある。より好ましくは、pH3.0に調整された溶液中において、溶解することができるエポキシ樹脂である。

【0020】上記可溶性エポキシ樹脂を含有してなることにより、エポキシ樹脂が含まれる化成皮膜を形成することができ、これにより化成皮膜の金属基材への密着性を向上させることができる。これは、化成皮膜におけるエポキシ樹脂に存在する水酸基等の官能基が金属基材表面に吸着されることにより化成皮膜の密着性が向上するものと推察される。

【0021】上記化成皮膜において、エポキシ樹脂が化成皮膜中の成分として含まれることは、エポキシ樹脂が金属基材と処理剤との界面において自己析出することによるものと推察される。即ち、上記金属表面処理用組成物中のフッ素イオン等の成分が金属基材をエッチングすることにより金属基材と処理剤との界面におけるpHが上昇し、界面における可溶性エポキシ樹脂中に存在する $-NH_2^+$ が $-NH_2$ へと変化することによって可溶性エポキシ樹脂の溶解性が低下し、その結果、金属基材表面においてエポキシ樹脂が自己析出し、これによりエポキシ樹脂を含む化成皮膜が形成されることになるものと推察される。

【0022】上記可溶性エポキシ樹脂は、樹脂100g当たり $-NH_2$ 及び／又は $-NH_2^+$ を少なくとも0.

10

20

30

40

50

1モル有するものである。即ち、本発明における可溶性エポキシ樹脂100g中には、 $-NH_2$ で表される官能基、 $-NH_3^+$ で表される官能基が合計で少なくとも0.1モル有していることを意味するものである。これにより、エポキシ樹脂が酸に可溶となり、上記金属表面処理用組成物中において安定に溶解した状態を維持でき、金属基材を化成処理する際には、基材表面におけるpHが上昇することにより自己析出し、形成される化成皮膜中の成分として含まれ、その結果、基材表面への密着性が向上することになる。0.1モル未満であると、酸への可溶性が低下し、処理浴中で析出するおそれがある。上記可溶性エポキシ樹脂は、樹脂100g当たり $-NH_2$ 及び/又は $-NH_3^+$ を、下限0.1モル、上限1.33モル有するものが好ましい。より好ましい下限は0.3モル、より好ましい上限は0.5モルである。更に好ましい下限は0.4モルである。

【0023】上記可溶性エポキシ樹脂は、エポキシ当量150～1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂にケチミンを付加し、更に酸により中和して得られるものであることが好ましい。即ち、例えば、上記可溶性エポキシ樹脂は、先ずエポキシ当量の下限が150、上限が1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を調製し、次いで調製した樹脂に、ケチミンを付加反応させることによりケチミン付加体を調製し、得られたケチミン付加体を、更に酸により中和することにより樹脂中に $-NH_2$ 、 $-NH_3^+$ を導入することにより得られるものを挙げることができる。

【0024】上記エポキシ当量の下限が150、上限が1000であることにより、上記可溶性エポキシ樹脂が処理浴中において析出することを抑制し、安定に存在させることができることとなる。150未満であると、本発明における可溶性エポキシ樹脂として機能しないおそれがある。1000を超えると、酸への溶解性が保持できないおそれがある。好ましい下限は200、好ましい上限は800であり、より好ましい下限は400であり、より好ましい上限は600である。

【0025】上記エポキシ当量の下限が150、上限が1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂の製造方法としては、例えば、エピクロロヒドリンとビスフェノールA及び/又はビスフェノールFとをエポキシ当量が150～1000になるように配合して反応すること等の公知の方法により製造することができる。また、エポキシ当量が150～1000である市販のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を用いることもできる。

【0026】上記エポキシ当量の下限が150、上限が1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び/又はビスフェノールF型エポキシ樹脂の製造方法としてはま

た、市販のエポキシ樹脂とビスフェノールA及び/又はビスフェノールFとをエポキシ当量が150～1000になるように配合し反応させることによって得ることができる。

【0027】上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとを反応する際に、溶剤、触媒等を併用して製造することができる。上記溶剤としては、例えば、プロピレングリコールモノメチルエーテル、メチルイソブチルケトン、キシレン等を挙げることができる。なかでも、プロピレングリコールモノメチルエーテルが好ましい。

【0028】上記溶剤の含有量としては、反応に用いられる組成物中の固形分濃度の下限が60質量%、上限が98質量%となる含有量であることが好ましい。60質量%未満であったり、98質量%を超えたりすると、反応の進行が阻害されるおそれがある。より好ましい下限は70質量%、より好ましい上限は95質量%である。

【0029】上記触媒としては、例えば、2-エチル-4-メチルイミダゾール、N、N-ジメチルベンジルアミン等を挙げることができる。なかでも、2-エチル-4-メチルイミダゾールが好ましい。

【0030】上記触媒の含有量は、反応に用いられる市販のエポキシ樹脂の固形分100質量%に対して、好ましい下限が50ppm、好ましい上限が500ppmである。50ppm未満であると、添加する効果が見られないおそれがあり、500ppmを超えると、経済的でない。より好ましい下限は100ppm、より好ましい上限は300ppmである。

【0031】上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとの反応は、窒素等の不活性ガス雰囲気で行うことが好ましい。上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとの反応における反応温度は、通常100～200℃程度で行うことができる。100℃未満であると、反応速度が小さくなるおそれがあり、200℃を超えると、経済的でない。

【0032】上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとの反応は、エポキシ当量が150～1000になれば、反応を終了することになり、通常反応時間としては、1～10時間程度である。1時間未満であったり、10時間を超えると、エポキシ当量が150～1000の範囲外となるおそれがある。なお、通常上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとの反応は、反応中において、エポキシ樹脂のエポキシ当量を調べながら行うことが好ましい。

【0033】上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び/又は上記ビスフェノールFとの反応において、反応中において、エポキシ当量を調べる方法としては、例えば、JIS-K7236（エポキシ樹脂のエポ

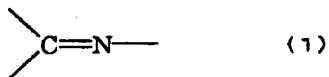
キシ当量試験方法)を挙げることができる。

【0034】上記市販のエポキシ樹脂と上記ビスフェノールA及び／又は上記ビスフェノールFとの反応により得られる樹脂の数平均分子量は、好ましい下限が300、好ましい上限が2000であり、より好ましい下限が500、より好ましい上限が1500である。300未満であると、本発明における可溶性エポキシ樹脂として機能しないおそれがある。2000を超えると、酸への溶解性が保持できないおそれがある。

【0035】上記ケチミンとは、下記式(1)で表される構造を少なくとも1個有し、かつ、エポキシ基と反応する官能基を少なくとも1個有する化合物を意味するものである。

【0036】

【化1】



【0037】上記エポキシ基と反応する官能基としては、例えば、 $-\text{NH}-$ 等を挙げることができる。

【0038】上記ケチミンは、上述した方法により得られるエポキシ当量の下限が150、上限が1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型エポキシ樹脂に付加するものである。上記ケチミンを付加させた後、酸により中和することにより1級アミノ基が導入され、これにより、得られる可溶性エポキシ樹脂の酸溶液中での安定性が良好になる。

【0039】上記ケチミンとしては、例えば、モノケチミン、ジケチミン等を挙げることができる。上記モノケチミンとしては特に限定されず、例えば、アミノエチルエタノールアミンとメチルイソブチルケトン(MIBK)とを反応させることにより得られるアミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体(アミノエチルエタノールアミン封鎖体)等を挙げることができる。

【0040】上記ジケチミンとしては特に限定されず、例えば、ジエチレントリアミンとメチルイソブチルケトン(MIBK)とを反応させることにより得られるジエチレントリアミンMIBKブロック体(ジエチレントリアミン封鎖体)等を挙げることができる。

【0041】上記ケチミンとしては、モノケチミンにより得られる可溶性エポキシ樹脂よりもジケチミンにより得られる可溶性エポキシ樹脂の方が樹脂として析出するpHが高いことから、ジケチミンを用いてアミノ基を導入する方が好ましく、ジエチレントリアミンMIBKブロック体(ジエチレントリアミン封鎖体)がより好ましい。

【0042】上記ケチミンを添加して付加反応させる際において、反応温度は、50～150℃で行うことが好ましい。50℃未満であると、反応速度が小さくなるおそれがあり、150℃を超えると、経済的でない。

【0043】上記ケチミンを添加して付加反応させる際において、反応時間は、10分～5時間であることが好ましい。10分未満であると、エポキシ基とアミノ基との反応が完全に進行していないおそれがあり、5時間を超えると、経済的でない。

【0044】上記ケチミンの添加量は、エポキシ当量の下限が150、上限が1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型エポキシ樹脂のエポキシ1当量に対して、アミン(MIBK等により封鎖されたアミンを除く)下限0.8当量、上限1.2当量となるような添加量であることが好ましい。0.8当量未満であると、酸への溶解性が低下するおそれがあり、1.2当量を超えても、経済的でないおそれがある。より好ましい下限は0.9当量、より好ましい上限は1.1当量であり、更に好ましくは1当量である。

【0045】上記ケチミンを添加して付加反応させる際において、反応を行う組成物中の固形分濃度が50～90質量%であることが好ましい。固形分濃度の調整には、例えば、上述した反応に用いるプロピレングリコールモノメチルエーテル等の溶剤を添加することにより行うことが好ましい。

【0046】上記可溶性エポキシ樹脂は、上述した方法により得られるケチミンが付加されたビスフェノールA型エポキシ樹脂及び／又はビスフェノールF型エポキシ樹脂を、更に酸により中和して得られるものである。酸により中和することにより、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NH}_3^+$ を有するものとなり、得られる可溶性エポキシ樹脂を酸溶液中で安定に溶解させることができる。

【0047】上記酸により中和することにより可溶性エポキシ樹脂を得る方法としては、例えば、酸と水とを入れた容器を攪拌しながら、上述した方法により得られるケチミンを付加したエポキシ樹脂を容器内に滴下することにより行うことができ、これにより可溶性エポキシ樹脂を得ることができる。使用する水は、純水であることが好ましい。

【0048】上記酸としては、導入されているアミノ基を中和するものであれば特に限定されず、例えば、酢酸、硝酸等を挙げることができる。なかでも、樹脂の溶解性の点から、酢酸が好ましい。

【0049】上記酸と水とを入れた容器内にケチミンを付加したエポキシ樹脂を滴下することにより中和を行う際において、中和率が10～100%となるように上記酸の量を調整することが好ましい。10%未満であると、得られるエポキシ樹脂の酸への溶解性が低下するおそれがあり、100%を超えると、経済的でない。なお、上記中和率とは、エポキシ樹脂に導入されたアミノ基が酸によって中和される割合を意味するものである。

【0050】上記酸と水とを入れた容器内にケチミンを付加したエポキシ樹脂を滴下することにより中和を行う際において、樹脂滴下後における組成物の固形分濃度が

30～70質量%となることが好ましい。

【0051】上述した方法により得られた可溶性エポキシ樹脂は、反応終了後の中和・水溶化した状態で保存しておくことが好ましい。これにより、本発明の金属表面処理用組成物に可溶性エポキシ樹脂を含有させる際に、水に溶解した状態で保存しているエポキシ樹脂溶液を添加することにより行うことができるため、効率的に金属表面処理用組成物を調製することができる。また、アミン化したエポキシ樹脂は粘度が高く扱いにくいいため、酸で中和し水溶化した方が扱い易い。

【0052】上記可溶性エポキシ樹脂を上記金属表面処理用組成物の成分として添加する場合には、可溶性エポキシ樹脂や、上記水に溶解した状態で保存されているエポキシ樹脂溶液を水により希釈して用いることが好ましい。

【0053】上記希釈の際には、希釈後の可溶性エポキシ樹脂溶液において、固形分濃度が5～25%となるように希釈することが好ましい。水を添加して希釈する際には、容器内に徐々に添加することが好ましく、例えば、上記ゲチミンを付加したエポキシ樹脂の滴下後において得られる組成物の固形分濃度が50%である場合には、50%から40%、30%、20%、10%となるように順次水を添加することが好ましい。なお、希釈する場合には、水を連続的に添加してもよく、水を断続的に添加してもよい。使用する水は、純水であることが好ましい。

【0054】上記可溶性エポキシ樹脂の固形分としての含有量は、上記金属表面処理用組成物において、質量基準で、好ましい下限が20ppm、好ましい上限が2000ppmである。20ppm未満であると、得られる化成皮膜中において、適正な樹脂析出量が得られないおそれがあり、2000ppmを超えると、効率的に化成皮膜が形成されないおそれがある。より好ましい下限は100ppm、より好ましい上限は1000ppmである。

【0055】上記金属表面処理用組成物は、実質的にリン酸イオンを含有しないものである。実質的にリン酸イオンを含まないとは、リン酸イオンが化成処理剤中の成分として作用するほど含まれていないことを意味し、具体的には、本発明の金属表面処理用組成物において、質量基準で、10ppm未満であることを意味するものである。実質的にリン酸イオンを含む場合には、形成される皮膜中のジルコニウム及び／又はチタン含有量が少なくなり、耐食性及び耐磨耗性等の性能が低下するおそれがある。本発明の金属表面処理用組成物は、実質的にリン酸イオンを含まないことから、環境負荷の原因となるリンを実質的に使用することがなく、リン酸亜鉛処理剤を使用する場合に発生するリン酸鉄、リン酸亜鉛等のようなスラッジの発生量を抑制することができる。

【0056】上記金属表面処理用組成物は、pHの下限

が2.5、上限が4.5である。2.5未満であると、樹脂の付着量が充分でないために、得られる化成皮膜の性能に劣るおそれがあり、4.5を超えると、化成浴中で可溶性エポキシ樹脂が析出するおそれがある。好ましい下限は3.0、好ましい上限は4.0であり、より好ましい下限は3.3、より好ましい上限は3.7である。

【0057】上記金属表面処理用組成物におけるpHの調整は、硝酸、過塩素酸、硫酸、硝酸ナトリウム、水酸化アンモニウム、水酸化ナトリウム、アンモニア等の化成処理に悪影響を与えない酸又は塩基を用いて行うのが好ましい。例えば、硝酸とアンモニア、又は、硝酸と水酸化ナトリウムによって調整する方法等を挙げることができる。硝酸とアンモニアにより調整する方法が好ましい。硝酸、アンモニア、水酸化ナトリウムを処理剤中に含有させても、これらは皮膜形成成分ではないので、化成処理によって減少する成分であるジルコニウムイオン、チタニウムイオン、フッ素イオン、可溶性エポキシ樹脂を補給することによりpHを所望の範囲に維持することができる。

【0058】上記金属表面処理用組成物において、処理剤中に硝酸イオンを含有させることによってpHを調整する場合には、硝酸イオンの含有量は、質量基準で、好ましい下限が100ppm、好ましい上限が5000ppmである。100ppm未満であると、処理剤のpHを2.5～4.5に維持できず、良好な皮膜が形成されないおそれがあり、5000ppmを超えると、効率的に皮膜が形成されないおそれがある。より好ましい下限は200ppm、より好ましい上限は3000ppmである。

【0059】本発明の金属表面処理用組成物を適用することができる基材としては、例えば、鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材等を挙げることができる。上記鉄系基材とは、基材の一部又は全部が鉄及び／又はその合金からなる基材、上記亜鉛系基材とは、基材の一部又は全部が亜鉛及び／又はその合金からなる基材、上記アルミニウム系基材とは、基材の一部又は全部がアルミニウム及び／又はその合金からなる基材を意味する。

【0060】上記鉄系基材としては、例えば、冷延鋼板、熱延鋼板等を挙げることができる。上記亜鉛系基材としては、例えば、亜鉛めっき鋼板、亜鉛-ニッケルめっき鋼板、亜鉛-鉄めっき鋼板、亜鉛-クロムめっき鋼板、亜鉛-アルミニウムめっき鋼板、亜鉛-チタンめっき鋼板、亜鉛-マグネシウムめっき鋼板、亜鉛-マンガンをめっき鋼板等の亜鉛系の電気めっき、溶融めっき、蒸着めっき鋼板等の亜鉛又は亜鉛系合金めっき鋼板等を挙げることができる。上記アルミニウム系基材としては、例えば、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金等を挙げることができる。

【0061】本発明の金属表面処理用組成物は、鉄系基

材のみ、亜鉛系基材のみ又はアルミニウム系基材のみを単独で化成処理することもできるし、これらの基材のうち2種類以上、例えば、鉄系基材と亜鉛系基材を同時に化成処理することもできるし、鉄系基材と亜鉛系基材とアルミニウム系基材とを同時に化成処理することもできる。これにより、例えば、冷延鋼板のような鉄系基材、亜鉛鋼板のような亜鉛系基材及び6000番系アルミニウム合金のようなアルミニウム系基材を同時に有する自動車車体等の構造物を本発明の金属表面処理用組成物により同時に化成処理することができ、また、アルミホイール等の部品を化成処理することもできる。

【0062】本発明の金属表面処理用組成物で、鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材を化成処理する化成処理方法としては、脱脂処理、脱脂後水洗処理、化成処理及び化成後水洗処理からなる方法であることが好ましく、上記化成処理方法は、鉄系基材、亜鉛系基材及びアルミニウム基材のうちの1種又は2種以上に適用することができる。

【0063】上記脱脂処理は、基材表面に付着している油分や汚れを除去するために行われるものであり、無リン・無窒素脱脂洗浄液等の脱脂剤により、通常30～55℃において数分間程度の浸漬処理がなされる。所望により、脱脂処理の前に、予備脱脂処理を行うこともできる。上記脱脂後水洗処理は、脱脂処理後の脱脂剤を水洗するために、大量の水流水によって1回又はそれ以上でスプレー処理により行われるものである。

【0064】上記化成処理は、本発明の金属表面処理用組成物で、基材を化成処理することにより、基材表面に化成皮膜を形成させ、耐食性や耐摩耗性を付与するものである。処理方法としては、浸漬法、スプレー法等を挙げることができる。

【0065】上記化成処理において、上記金属表面処理用組成物の温度は、好ましい下限は20℃、好ましい上限は60℃であり、より好ましい下限は40℃、より好ましい上限は50℃である。20℃未満であると、反応性に劣り、形成される皮膜量が小さくなり、耐食性が低下するおそれがあり、60℃を超えると、エネルギーのロスが大きくなるおそれがある。

【0066】上記化成処理において、上記金属表面処理用組成物の処理時間は、好ましい下限は30秒、好ましい上限は5分であり、より好ましい下限は60秒、より好ましい上限は180秒である。30秒未満であると、形成される皮膜量が充分でなく、耐食性や耐摩耗性が低下するおそれがあり、5分を超えると、皮膜形成における効率が悪いおそれがある。

【0067】上記化成後水洗処理は、その後の電着塗装後の塗膜外観等に悪影響を及ぼさないようにするために、1回又はそれ以上により行われるものである。この場合、最終の水洗は、純水で行われることが適当である。この化成後水洗処理においては、スプレー水洗又は

浸漬水洗のどちらでもよく、これらの方法を組み合わせることもできる。上記化成後水洗処理の後には、公知の方法に従って、必要に応じて乾燥され、その後、電着塗装や粉体塗装を行うことができる。

【0068】本発明の金属表面処理用組成物で、鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材を化成処理する化成処理方法は、従来より実用化されているリン酸亜鉛化成処理剤を用いて処理する方法において、必要となっている表面調整処理を行わなくてもよいため、より効率的に基材の化成処理を行うことができる。

【0069】上記化成処理方法により形成される化成皮膜におけるジルコニウム及び／又はチタン金属量としては、好ましい下限は15mg/m²、好ましい上限は60mg/m²であり、より好ましい下限は20mg/m²、より好ましい上限は30mg/m²である。15mg/m²未満であると、化成皮膜における金属量が小さいために、耐食性や密着性等の性能を確保することができないおそれがあり、60mg/m²を超えても、耐食性や密着性等の性能が悪くなるおそれがある。なお、ジルコニウム及び／又はチタン金属量とは、化成皮膜中におけるジルコニウムとチタンとの合計の金属量を意味するものである。

【0070】上記化成処理方法により形成される化成皮膜における炭素皮膜量（有機炭素量）としては、好ましい下限は5mg/m²、好ましい上限は60mg/m²であり、より好ましい下限は20mg/m²、より好ましい上限は30mg/m²である。15mg/m²未満であると、炭素皮膜量が小さいために、耐食性や密着性等の性能を確保することができないおそれがあり、60mg/m²を超えても、耐食性や密着性等の性能が悪くなるおそれがある。なお、上記ジルコニウム及び／又はチタン金属量は、例えば、蛍光X線分析装置により測定することができ、上記炭素皮膜量（有機炭素量）は、例えば、炭素・水分分析装置により測定することができる。

【0071】上記化成処理方法により形成される皮膜量は、上記化成処理において、処理時間を長くすることによって、及び／又は、処理温度を高くすることによって、基材への付着量を大きくすることができる。これにより、処理時間及び／又は処理温度を調整することによって所望の付着量を基材上に形成することができ、耐食性や密着性等の性能を向上させることができる。

【0072】本発明の金属表面処理用組成物は、ジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオンを特定量含有し、フッ素イオンをジルコニウムイオン及び／又はチタニウムイオンに対してモル比で特定値以上含有し、処理剤のpHを特定範囲とするものであることから、形成される化成皮膜がジルコニウム及び／又はチタンを含むものとなり、これにより、塗装後に得られる基材が耐食性や耐摩耗性等の性能を有するものとなる。上記金属表面

処理用組成物は、可溶性エポキシ樹脂を含有するものであることから、形成される化成皮膜がエポキシ樹脂を含むものとなり、これにより、エポキシ樹脂を含有しない処理剤を用いる場合に比べて、得られる化成皮膜の基材に対する密着性がより優れたものとなる。また、上記金属表面処理用組成物は、実質的にリン酸イオンを含有しないものであり、重金属を必須成分とするものでないことから、従来から実用化されているリン酸亜鉛処理剤による化成処理に比べて、リン酸亜鉛やリン酸鉄等のスラッジ、環境負荷となるリンや重金属の量を減少させることができるものである。更に、上記金属表面処理用組成物は、リン酸亜鉛による化成処理に必要な表面調整処理を行わなくてもよいことから、より効率的に化成処理を行うことができる。

【0073】

【実施例】以下に本発明を実施例により更に具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。また実施例中、「部」は特に断りのない限り「質量部」を意味する。

【0074】製造例1

攪拌機、冷却機、温度制御装置、窒素導入管、滴下ロートを備えた反応容器に液状エポキシ樹脂DER-331（ダウケミカル社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂）386質量部、ビスフェノールA 114質量部、プロピレングリコールモノメチルエーテル56質量部、2-エチル-4-メチルイミダゾール0.06質量部を仕込んで固形分濃度90質量%の組成物とし、この反応容器を窒素ガスでバージしながら、145℃に昇温した後、3時間保温してエポキシ当量500、数平均分子量1000のビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物を合成した。得られたビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物にプロピレングリコールモノメチルエーテルを69質量部添加することにより固形分濃度80質量%のビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物とし、90℃に冷却した。

【0075】次に、90℃に冷却されたビスフェノールA型エポキシ樹脂組成物を625質量部（固形分として500質量部）に、アミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体（アミノエチルエタノールアミン封鎖体）、236質量部を添加し、エポキシ1当量に対してアミン（メチルイソブチルケトンによって封鎖されたアミンを除く）1当量となるように配合した。更に、固形分濃度70質量%となるようにプロピレングリコールモノメチルエーテルを119質量部添加した後、組成物の温度を115℃に調整して1時間保温して反応させ、その後放置により100℃に冷却して、モノケチミン（アミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体）が付加したエポキシ樹脂を合成した。

【0076】次に、90質量%の酢酸66質量部と純水322質量部とを入れた容器をケミスターラーで攪拌しながら、得られたモノケチミン（アミノエチルエタノール

ルアミンMIBKブロック体）が付加したエポキシ樹脂を970質量部滴下し、固形分濃度50質量%、中和率50%の樹脂組成物を合成し、更に純水を順次滴下することにより、固形分濃度10質量%の可溶性エポキシ樹脂溶液1を調製した（ $-NH_2$ 及び/又は $-NH_3^+$ 約0.2モル/樹脂100g）。

【0077】製造例2

アミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体（アミノエチルエタノールアミン封鎖体）の代わりに、ジエチレントリアミンMIBKブロック体（ジエチレントリアミン封鎖体）を用いた以外は、製造例1と同様にして可溶性エポキシ樹脂溶液2を調製した（ $-NH_2$ 及び/又は $-NH_3^+$ 約0.4モル/樹脂100g）。

【0078】製造例3

液状エポキシ樹脂DER-331（ダウケミカル社製ビスフェノールA型エポキシ樹脂）、ビスフェノールAの代わりに、液状エポキシ樹脂DER-354（ダウケミカル社製ビスフェノールF型エポキシ樹脂）、ビスフェノールFを用いた以外は、製造例2と同様にして可溶性エポキシ樹脂溶液3を調製した。

【0079】比較製造例1

アミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体（アミノエチルエタノールアミン封鎖体）の代わりに、メチルエタノールアミンを用いた以外は、製造例1と同様にして比較樹脂溶液1を調製した。

【0080】比較製造例2

アミノエチルエタノールアミンMIBKブロック体（アミノエチルエタノールアミン封鎖体）の代わりに、ジエタノールアミンを用いた以外は、製造例1と同様にして比較樹脂溶液2を調製した。

【0081】実施例1

市販の冷延鋼板；SPCC-SD（日本テストパネル社製、70mm×150mm×0.8mm）に、下記の条件で、塗装前処理、電着塗装を施した。

（1）塗装前処理

脱脂処理：2質量%「サーフクリーナーEC92」（日本ペイント社製脱脂剤）で40℃、2分間浸漬処理した。

脱脂後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

化成処理：ジルコンフッ化水素酸、フッ化水素酸、硝酸を用いて、ジルコニウムイオン100ppm、フッ素イオン125ppm、硝酸イオン1000ppmとし、製造例1で得られた可溶性エポキシ樹脂溶液1を固形分として500ppmを添加し、アンモニアを用いてpHを3又は4に調整した金属表面処理用組成物を調製した。調製した金属表面処理用組成物の浴温度を40℃に調整した後、冷延鋼板（SPCC-SD）を120秒間浸漬処理した。

化成後水洗処理：水道水で30秒間スプレー処理した。

純水水洗処理：純水による流水洗、30秒間スプレー処

理した。

乾燥処理：水洗処理後の冷延鋼板を電気乾燥炉において、80℃で10分間乾燥し、化成皮膜が形成された鋼板を得た。

(2) 電着塗装

上記塗装前処理(1)を行って化成皮膜が形成された冷延鋼板を「パワーニクス110」(日本ペイント社製カチオン電着塗料)を用いて乾燥膜厚10μmになるように電着塗装し、水洗後、170℃で20分間加熱して焼き付けを行い、電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0082】実施例2～12

冷延鋼板、可溶性エポキシ樹脂溶液1の代わりに、表1に示した鋼板、可溶性エポキシ樹脂溶液を用いた以外は、実施例1の塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0083】実施例13

実施例1における金属表面処理用組成物の代わりに、チタンフッ化水素酸、フッ化水素酸、硝酸を用いて、チタニウムイオン100ppm、フッ素イオン240ppm、硝酸イオン1000ppmとし、製造例2で得られた可溶性エポキシ樹脂溶液2を固形分として500ppmを添加し、アンモニアを用いてpHを3又は4に調整した金属表面処理用組成物を用いて化成処理した以外は、実施例1の塗装前工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された冷延鋼板を得た。

【0084】実施例14～16

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、実施例13の塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0085】比較例1

可溶性エポキシ樹脂溶液1の代わりに、比較製造例1で得られた比較樹脂溶液1を用いた以外は、実施例1の塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0086】比較例2～8

冷延鋼板、可溶性エポキシ樹脂溶液1の代わりに、表1に示した鋼板、比較樹脂溶液を用いた以外は、実施例1の塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0087】比較例9

可溶性エポキシ樹脂溶液1を用いなかった以外は、実施例1の塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形

成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0088】比較例10～12

表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例9の塗装前工程(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0089】比較例13

塗装前処理(1)において、脱脂後水洗処理の後、「サーフファイン5N-8M」(日本ペイント社製表面調整剤)を用いて、室温で30秒間表面調整処理を行い、化成処理において、「サーフダインSD-6350(日本ペイント社製リン酸亜鉛処理剤)」を用いて、温度35℃で2分間浸漬処理した以外は、実施例1の塗装前処理(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された冷延鋼板を得た。

【0090】比較例14～16

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例9の塗装前処理(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0091】比較例17

塗装前処理(1)において、脱脂処理及び脱脂後水洗処理のみを行い、更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0092】比較例18～20

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例17と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0093】比較例21

pH3又は4に調整した代わりに、pH2に調整した以外は、実施例1と同様にして化成皮膜が形成された冷延鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された冷延鋼板を得た。

【0094】比較例22～24

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例21の塗装前処理(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0095】比較例25

pH3又は4に調整した代わりに、pH2に調整した以外は、実施例2と同様にして化成皮膜が形成された冷延鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された冷延鋼板を得た。

【0096】比較例26～28

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例25の塗装前処理(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0097】比較例29

pH3又は4に調整した代わりに、pH2に調整した以外は、実施例3と同様にして化成皮膜が形成された冷延鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された冷延鋼板を得た。

【0098】比較例30～32

冷延鋼板の代わりに、表1に示した鋼板を用いた以外は、比較例29の塗装前処理(1)と同様にして化成皮膜が形成された鋼板を得た。更に、実施例1の電着塗装(2)と同様にして電着塗膜が形成された鋼板を得た。

【0099】〔評価〕実施例1～16、比較例1～32により得られた化成皮膜が形成された鋼板及び電着塗膜が形成された鋼板をそれぞれ下記に示した方法により、化成皮膜における金属量及び炭素皮膜量(mg/m²)、塩水浸漬試験における皮膜性能を評価し、結果を表1、2に示した。

【0100】金属量及び炭素皮膜量(mg/m²)

実施例1～16及び比較例1～12、21～32において、塗装前工程(1)を行った鋼板の化成皮膜のジルコニウム又はチタン金属量(mg/m²)を「XRF1700」(島津製作所社製蛍光X線分析装置)により測定し、炭素皮膜量(mg/m²)を「RC412」(LECO社製炭素・水分分析装置)により測定した。

【0101】塩水浸漬試験

実施例1～16及び比較例1～32において、塗装前工程(1)及び電着塗装(2)を行った鋼板に、素地まで*

* 達する縦平行カットを2本入れた後、5%NaCl水溶液中において、50℃で480時間浸漬した。その後、カット部に粘着テープを貼り付けた後、そのテープを剥離して、カット部からの両側の塗膜剥がれ幅(mm、最大)を測定した。

【0102】なお、表1、2中における記載は、以下のものを示す。

SPC鋼板：冷延鋼板「SPCC-SD(日本テストパネル社製)」

GA鋼板：亜鉛鋼板「合金化溶融亜鉛メッキ鋼板(目付量表裏45/45g/m²、新日本製鐵社製)」

5000系アルミ：5000番系アルミニウム合金「5032(神戸製鋼所社製)」

6000系アルミ：6000番系アルミニウム合金「6K21(神戸製鋼所社製)」

樹脂1：可溶性エポキシ樹脂溶液1

樹脂2：可溶性エポキシ樹脂溶液2

樹脂3：可溶性エポキシ樹脂溶液3

比較樹脂1：比較樹脂溶液1

比較樹脂2：比較樹脂溶液2

Zr量：化成皮膜中のジルコニウム金属量

Ti量：化成皮膜中のチタン金属量

炭素量：化成皮膜中の有機炭素量

【0103】

【表1】

		鋼板	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)			塩水浸漬 試験 (mm)
					Zr量	Ti量	炭素量	
実施例	1	SPC鋼板	樹脂1	3	24	—	30	12
				4	33	—	39	16
	2	SPC鋼板	樹脂2	3	26	—	40	6
				4	32	—	52	9
	3	SPC鋼板	樹脂3	3	26	—	38	6
				4	33	—	48	8
	4	GA鋼板	樹脂1	3	28	—	33	2
				4	35	—	29	2
	5	GA鋼板	樹脂2	3	26	—	40	2
				4	36	—	29	2
	6	GA鋼板	樹脂3	3	26	—	38	2
				4	34	—	30	2
	7	5000系アルミ	樹脂1	3	39	—	13	0
				4	27	—	25	0
	8	5000系アルミ	樹脂2	3	38	—	20	0
				4	28	—	42	0
	9	5000系アルミ	樹脂3	3	39	—	22	0
				4	29	—	40	0
	10	6000系アルミ	樹脂1	3	27	—	17	0
				4	20	—	22	0
	11	6000系アルミ	樹脂2	3	26	—	18	0
				4	24	—	35	0
	12	6000系アルミ	樹脂3	3	25	—	20	0
				4	22	—	33	0
	13	SPC鋼板	樹脂2	3	—	4	13	10
				4	—	47	26	8
	14	GA鋼板	樹脂2	3	—	29	40	2
				4	—	39	32	2
	15	5000系アルミ	樹脂2	3	—	40	20	0
				4	—	28	36	0
	16	6000系アルミ	樹脂2	3	—	50	25	0
				4	—	33	37	0

【0104】

* * 【表2】

		鋼板	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)		塩水浸漬 試験 (mm)
					Zr量	炭素量	
比較例	1	SPC鋼板	比較樹脂1	3	20	10	18
				4	32	16	22
				3	21	20	17
	2	SPC鋼板	比較樹脂2	4	35	30	20
				3	31	21	3
				4	38	27	3
	3	GA鋼板	比較樹脂1	3	28	26	2
				4	35	29	2
	4	GA鋼板	比較樹脂2	3	38	7	0
				4	21	10	0
	5	5000系アルミ	比較樹脂1	3	39	7	0
				4	27	16	0
	6	5000系アルミ	比較樹脂2	3	29	7	0
				4	17	9	0
	7	6000系アルミ	比較樹脂1	3	29	5	0
				4	16	15	0
	8	6000系アルミ	比較樹脂2	3	24	—	16
				4	34	—	20
	9	SPC鋼板	—	3	35	—	3
				4	40	—	3
	10	GA鋼板	—	3	34	—	1
				4	24	—	0
	11	5000系アルミ	—	3	28	—	1
				4	20	—	0
	12	6000系アルミ	—	—	—	—	5
				—	—	—	3
	13	SPC鋼板	—	—	—	—	2
				—	—	—	0
	14	GA鋼板	—	—	—	—	25
				—	—	—	4
	15	5000系アルミ	—	—	—	—	1
				—	—	—	1
	16	6000系アルミ	—	—	—	—	0
				—	—	—	0
	17	SPC鋼板	樹脂1	2	30	8	20
				2	41	8	2
	18	GA鋼板	樹脂1	2	1	0	0
				2	0	0	0
	19	5000系アルミ	樹脂1	2	30	4	18
				2	40	6	2
	20	GA鋼板	樹脂2	2	1	0	0
				2	0	0	0
	21	5000系アルミ	樹脂2	2	29	30	20
				2	38	4	2
	22	GA鋼板	樹脂3	2	1	0	0
				2	0	0	0
	23	5000系アルミ	樹脂3	2	0	0	0
				2	0	0	0
	24	6000系アルミ	樹脂3	2	0	0	0
				2	0	0	0

【0105】表1、2より、ジルコニウムイオンを含む処理剤を用いる場合において、冷延鋼板に関しては、実施例1～3と比較例1、2、9とを比べると、実施例により得られる化成皮膜中の有機炭素量の方が多くなっており、これにより密着性が向上し、塩水浸漬試験による試験結果も良好なものとなっていた。亜鉛鋼板、5000番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金に関しても、実施例4～12と比較例3～8及び10～12とを比べると、実施例により得られる化成皮膜中の有機炭素量の方が多くなっており、塩水浸漬試験による試験結果も比較例に比べると向上が見られた。また、チタンイオンを含む場合（実施例13～16）でも、ジルコニウムイオンを含む場合と同等の塩水試験結果が得られた。実施例では、リン酸亜鉛処理剤を用いる場合（比較例13～16）と比べると、亜鉛鋼板、5000

番系アルミニウム合金、6000番系アルミニウム合金に関して同等の塩水試験結果が得られ、また、脱脂処理及び脱脂後水洗処理のみの場合（比較例17～20）よりも良好な結果が得られた。更に、比較例21～32（pH2の場合）に関しては、特に冷延鋼板において、塩水試験結果が劣っていた。

【0106】実施例17

市販の「アルミダイキャストAC-4C（切削処理）」（日本ルートサービス社製アルミ板、70mm×150mm×8mm）に下記の条件で塗装前処理、粉体塗装を施した。

（1）アルミ板塗装前処理

化成処理を以下の方法で行った以外は、実施例1の塗装前処理（1）と同様にして化成皮膜が形成されたアルミ板を得た。

化成処理：ジルコンフッ化水素酸、フッ化水素酸、硝酸を用いて、ジルコニウムイオン100ppm、フッ素イオン125ppm、硝酸イオン1000ppmとし、製造例2で得られた可溶性エポキシ樹脂溶液2を固形分として500ppmを添加し、アンモニアを用いてpHを4に調整した金属表面処理用組成物を調製した。調製した金属表面処理用組成物の浴温度を50℃に調整した後、アルミ板（アルミダイキャストAC-4C）を9.0秒間浸漬処理した。

(2) アルミ板粉体塗装

上記アルミ板塗装前処理(1)を行って化成皮膜が形成されたアルミ板を「パウダックスA400クリアー」（日本ペイント社製粉体塗料）を用いて乾燥膜厚100μmになるように静電塗装し、160℃で20分間加熱して焼き付けを行い、粉体塗膜が形成されたアルミ板を得た。

【0107】実施例18

可溶性エポキシ樹脂溶液2の代わりに、可溶性エポキシ樹脂溶液3を用いた以外は、実施例17のアルミ板塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成されたアルミ板を得た。更に、実施例17の粉体塗装(2)と同様にして粉体塗膜が形成されたアルミ板を得た。

【0108】比較例33

可溶性エポキシ樹脂溶液2を用いなかった以外は、実施例17のアルミ板塗装前処理工程(1)と同様にして化成皮膜が形成されたアルミ板を得た。更に、実施例1の粉体塗装(2)と同様にして粉体塗膜が形成されたアルミ板を得た。

【0109】【評価】実施例17、18、比較例33に*

		素材	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)		耐水二次 密着試験 (mm)
					Zr量	炭素量	
実施例	17	アルミ板	樹脂2	4	24	20	0/100
	18	アルミ板	樹脂3	4	24	24	0/100
比較例	33	アルミ板	—	4	24	0	100/100

【0114】表3より、実施例17、18により得られた化成皮膜が形成されたアルミ板は、皮膜中に有機炭素が含まれており、また、粉体塗膜が形成されたアルミ板は、耐水二次密着性試験において剥離が見られなかった。一方、比較例33により得られたものは、全面にわたって剥離が見られ、可溶性エポキシ樹脂を処理剤に含有させることによりアルミ板への密着性が向上した。これにより、実施例17、18に用いられた金属表面処理用組成物は、例えば、アルミホイール等に好適に用いる

*より得られた化成皮膜が形成されたアルミ板、粉体塗膜が形成されたアルミ板をそれぞれ下記に示した方法により、化成皮膜における金属量及び炭素皮膜量(mg/m²)、耐水二次密着性を評価し、評価結果を表3に示した。

【0110】金属量及び炭素皮膜量(mg/m²)

上記アルミ板塗装前工程(1)を行ったアルミ板の化成皮膜のジルコニウム金属量(mg/m²)を「XRF1700」（島津製作所社製蛍光X線分析装置）により測定し、炭素皮膜量(mg/m²)を「RC412」（LECO社製炭素・水分分析装置）により測定した。

【0111】耐水二次密着性試験

上記アルミ板塗装前処理(1)及び上記アルミ板粉体塗装(2)を行ったアルミ板を40℃の純水に240時間浸漬した後、鋭利なカッターで2mm間隔の基盤目(100個)を形成し、その面に粘着テープを貼り付けた後、そのテープを剥離して、アルミ板から剥がれた基盤目の数を測定した。

【0112】なお、表3中における記載は、以下のものを示す。

アルミ板：「アルミダイキャストAC-4C」（日本ルーツサービス社製）

樹脂2：可溶性エポキシ樹脂溶液2

樹脂3：可溶性エポキシ樹脂溶液3

Zr量：化成皮膜中のジルコニウム金属量

炭素量：化成皮膜中の有機炭素量

【0113】

【表3】

ことができることが明らかとなった。

【0115】

【発明の効果】本発明の金属表面処理用組成物は、上述した構成よりなるので、従来のリン酸亜鉛処理剤と同様に、自動車車体等に用いられている鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材に良好な化成皮膜を形成することができ、形成される化成皮膜は、耐食性や密着性に優れるものである。また、リン酸亜鉛処理剤に比べて、スラッジ、リン、窒素、重金属の量を減少させることがで

きるものでもあり、更に、本発明の金属表面処理用組成物で、鉄系基材、亜鉛系基材、アルミニウム系基材を化成処理する場合には、リン酸亜鉛処理剤による化成処理*

*で必要な表面調整処理を行わなくてもよいことから、より効率的に化成処理を行うことができる。

フロントページの続き

(72)発明者 千原 裕史
東京都品川区南品川4丁目1番15号 日本
ペイント株式会社内
(72)発明者 児島 与志夫
大阪府寝屋川市池田中町19番17号 日本ペ
イント株式会社内
(72)発明者 岡田 栄作
愛知県豊田市トヨタ町1番地 トヨタ自動
車株式会社内

(72)発明者 塩田 克博
大阪府池田市ダイハツ町1番1号 ダイハ
ツ工業株式会社内
Fターム(参考) 4J036 AD08 CB03 CB04 CB05 CB10
JA04
4K026 AA02 AA07 AA09 AA11 AA22
BB08 CA13 CA28 CA32 CA39
DA03 DA06 DA11 DA12 DA13
EA08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2003-253461

(43)Date of publication of application : 10.09.2003

(51)Int.Cl.

C23C 22/34
C08G 59/14

(21)Application number : 2002-057585

(71)Applicant : NIPPON PAINT CO LTD
TOYOTA MOTOR CORP
DAIHATSU MOTOR CO LTD

(22)Date of filing : 04.03.2002

(72)Inventor : CHIHARA YASUSHI
KOJIMA YOSHIO
OKADA EISAKU
SHIODA KATSUHIRO

(54) COMPOSITION FOR METALLIC SURFACE TREATMENT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a composition for metallic surface treatment which can be applied to an iron base material such as cold rolled steel sheet, a zinc base material such as zinc steel sheet, and an aluminum base material such as five thousand series aluminum alloy and six thousand series aluminum alloy, has reduced contents of phosphorous, nitrogen and heavy metals, suppresses the occurrence of sludge, and realizes the excellent adhesion of the chemical conversion film to be formed.

SOLUTION: The composition for metallic surface treatment contains zirconium ions and/or titanium ions, fluorine ions and a soluble epoxy resin. The content of the zirconium ions and/or titanium ions is, by mass, 20 to 500 ppm. The content of the fluorine ions is, by a molar ratio, ≥ 6 times to that of the zirconium ions and/or titanium ions. The soluble epoxy resin contains $-NH_2$ and/or $-NH_3^+$ of at least 0.1 mol per 100 g of the resin. The composition does not substantially contain phosphoric ions, and has a pH of 2.5 to 4.5.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 05.10.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In zirconium ion and/or titanium ion, fluorine ion, and a list It is the constituent for metal finishing which comes to contain a fusibility epoxy resin. The content of said zirconium ion and/or said titanium ion On mass criteria, it is 20-500 ppm. The content of said fluorine ion They are 6 or more times in a mole ratio to said zirconium ion and/or said titanium ion. Said fusibility epoxy resin Per 100g of resin - Constituent for metal finishing which does not have NH₂ and/or at least 0.1 mols -NH₃⁺, and does not contain phosphoric-acid ion substantially, but is characterized by pH being 2.5-4.5.

[Claim 2] A fusibility epoxy resin is a constituent for metal finishing according to claim 1 which is what adds ketimine to the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-1000, neutralizes with an acid further, and is obtained.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the constituent for metal finishing, and the constituent for metal finishing which can be suitably applied in more detail to aluminum system base materials, such as zinc system base materials, such as iron system base materials, such as cold rolled sheet steel, and a zinc steel plate, a No. 5000 system, and a No. 6000 system aluminium alloy.

[0002]

[Description of the Prior Art] Although metal-forming objects, such as an automobile car body and components, are generally manufactured from viewpoints, such as reinforcement and lightweight-izing, from aluminum system base materials, such as zinc system base materials, such as iron system base materials, such as cold rolled sheet steel, and a zinc steel plate, a No. 5000 system, and a No. 6000 system aluminium alloy, in order that these metal-forming objects may raise corrosion resistance and abrasion resistance, surface treatment is usually performed.

[0003] surface control processing for this surface treatment approach to form the chemical film in the cleaning processing for generally removing the oil adhering to a front face, after

[cleaning] rinsing processing, and the chemical conversion that is a back process good, phosphoric-acid zinc chemical conversion, and formation -- it consists of a series of paint head end processes of back rinsing processing. As the chemical conversion approach applicable to all the Plastic solids by the iron system base material, the zinc system base material, and the aluminum system base material, the chemical conversion approach by the phosphoric-acid zinc processing agent is put in practical use.

[0004] however, by the chemical conversion approach by the phosphoric-acid zinc processing agent In order to raise that Lynn and nitrogen are included so much in a processing agent, and the engine performance of a chemical film formed By making heavy metal, such as nickel and manganese, contain so much in a processing agent, become the cause of an environmental load, sludges, such as phosphoric-acid zino and phosphoric-acid iron, occur so much as trash after processing, or surface control processing is required.

[0005] As processing agents other than phosphoric-acid zinc, it sets to JP,2000-282251,A. Although the method of application of the aluminum base material which carries out chemical conversion by the acid coat chemical conversion agent which comes to contain zirconium ion or titanium ion, phosphoric-acid ion, and fluorine ion, or an aluminium alloy base material is proposed Although the processing agent used here is put in practical use as an electropainting substrate of an aluminum system base material or an aluminium alloy base material, when applying to an iron system base material like cold rolled sheet steel and a zinc steel plate, or a zinc system base material, it has a trouble inferior to adhesion.

[0006] Moreover, as a surface treatment method of autoparts, such as an aluminum wheel which consists of an aluminum base material or an aluminium alloy base material, the feeling of **** of a material can be employed efficiently and chromate treatment is widely used even now from the point which can raise the adhesion and anti-corrosiveness of a coat more. However, although compound with various organic material and non-equipments was proposed so that non

chromation may be called for, and may get down from the trend of atmospheric control in recent years and it may meet such a demand, what can be satisfied especially in respect of adhesion was not obtained, but amelioration was desired further.

[0007] Therefore, it could apply suitably to an iron system base material, a zinc system base material, and all aluminum system base materials, and there were few contents of Lynn, nitrogen, and heavy metal, generating of sludges, such as phosphoric-acid zinc and phosphoric-acid iron, was controlled, surface control processing for which it is needed in the chemical conversion approach by phosphoric-acid zinc processing did not need to be performed, and development of the chemical conversion agent which is excellent in the adhesion of the chemical film obtained further was desired.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] This invention aims at offering the constituent for metal finishing which can apply suitably to aluminum system base materials, such as zinc system base materials, such as iron system base materials, such as cold rolled sheet steel, and a zinc steel plate, a No. 5000 system aluminium alloy, and a No. 6000 system aluminium alloy, there are few contents of Lynn, nitrogen, and heavy metal, and controls generating of a sludge, and is excellent in the adhesion of the chemical film obtained in view of the above-mentioned present condition.

[0009]

[Means for Solving the Problem] This invention Zirconium ion and/or titanium ion, fluorine ion, It is the constituent for metal finishing which comes to contain a fusibility epoxy resin in a list. The content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion On mass criteria, it is 20-500 ppm. The content of the above-mentioned fluorine ion They are 6 or more times in a mole ratio to the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion. The above-mentioned fusibility epoxy resin Per 100g of resin - It is the constituent for metal finishing which does not have NH_2 and/or at least 0.1 mols $-\text{NH}_3^+$, and does not contain phosphoric-acid ion substantially, but is characterized by pH being 2.5-4.5.

[0010] As for the above-mentioned fusibility epoxy resin, it is desirable that it is what adds ketimine to the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-1000, neutralizes with an acid further, and is obtained. Hereafter, this invention is explained to a detail.

[0011] The corrosion resistance of a metal steel plate metallurgy group Plastic solid can be raised by the metal finishing constituent of this invention meaning the constituent which carries out chemical conversion of the metal steel plate metallurgy group Plastic solid, and performing chemical conversion by immersion etc. using the above-mentioned metal finishing constituent, and after chemical conversion, when forming a paint film in a base material further, the adhesion over the base material of the paint film formed can be raised.

[0012] The constituent for metal finishing of this invention comes to contain zirconium ion and/or titanium ion. In the constituent for metal finishing of this invention, the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion are chemical film formation components, and can raise the corrosion resistance of a base material, and abrasion resistance by forming the chemical film which contains these components in a base material.

[0013] The content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion is mass criteria, a minimum is 20 ppm and an upper limit is 500 ppm. When there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall when the amount of coats of the chemical film formed in a base material as it is less than 20 ppm becomes small and it exceeds 500 ppm, there is a possibility that a chemical film may not be formed efficiently. A desirable minimum is 50 ppm and a desirable upper limit is 300 ppm. In addition, the content of the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion means the content of the sum total of zirconium ion and titanium ion. In the constituent for metal finishing of this invention, a desirable gestalt contains zirconium ion as an indispensable component.

[0014] It is not limited especially as a source of supply of the above-mentioned zirconium ion, for example, the fusibility fluoro zirconate of the alkali-metal fluoro zirconate of K_2ZrF_6 grade and $2(\text{NH}_4)\text{ZrF}_6$ grade, such as a fluoro zirconate acid of fluoro zirconate; H_2ZrF_6 grade, etc. can

mention a; fluoride [zirconium]; zirconium dioxide etc.

[0015] It is not limited especially as a source of supply of the above-mentioned titanium ion, for example, the fusibility fluoro zirconate of alkali-metal fluoro titanate and $2(\text{NH}_4)\text{TiF}_6$ grade, such as a fluoro titanate acid of fluoro titanate; H_2TiF_6 grade, etc. can mention; fluoride [titanium]; titanium oxide etc.

[0016] The constituent for metal finishing of this invention comes to contain fluorine ion. The above-mentioned fluorine ion plays a role of an etching agent of a base material in the constituent for metal finishing of this invention.

[0017] The content of the above-mentioned fluorine ion is a mole ratio to the above-mentioned zirconium ion and/or the above-mentioned titanium ion, and is 6 or more times. In the constituent for metal finishing of this invention, it means that the number of mols of the above-mentioned fluorine ion is 6 or more times of the number of sum total mols of the above-mentioned zirconium ion and the above-mentioned titanium ion. Etching becomes being less than 6 times inadequate, and there is a possibility that it may become impossible to form a uniform coat and the corrosion resistance after paint may fall.

[0018] It is not limited especially as a source of supply of the above-mentioned fluorine ion, for example, a hydrofluoric acid, a hydrofluoric-acid salt, a fluoride boron acid, etc. can be mentioned. In addition, since the amount of the fluorine ion to generate is inadequate when using the complex of the zirconium mentioned as a source of supply of the above-mentioned zirconium ion or the above-mentioned titanium ion, or titanium as a source of supply of the above-mentioned fluorine ion, it is desirable to use the above-mentioned fluorine compound together.

[0019] The constituent for metal finishing of this invention comes to contain a fusibility epoxy resin. The above-mentioned fusibility epoxy resin means the epoxy resin which can dissolve into the solution adjusted to pH2.5. Since it is the epoxy resin which can dissolve in stability, it can prevent that an epoxy resin deposits in the constituent for metal finishing of this invention, and can be made to contain in the above-mentioned constituent for metal finishing suitably in pH2.5. When pH is resin which deposits less than by 2.5, there is a possibility of depositing in the constituent for metal finishing of this invention. Moreover, not dissolving into the solution exceeding pH4.5 is desirable. In being resin which deposits exceeding 4.5, there is a possibility that the chemical film containing an epoxy resin may not be formed. It is the epoxy resin which can dissolve more preferably into the solution adjusted to pH3.0.

[0020] By coming to contain the above-mentioned fusibility epoxy resin, the chemical film in which an epoxy resin is contained can be formed, and, thereby, the adhesion to the metal base of a chemical film can be raised. This is imagined to be that whose adhesion of a chemical film improves by adsorbing a metal base front face in functional groups, such as a hydroxyl group which exists in the epoxy resin in a chemical film.

[0021] In the above-mentioned chemical film, it is imagined as what is depended on an epoxy resin carrying out the self-deposit of an epoxy resin being contained as a component in a chemical film in the interface of a metal base and a processing agent. Namely, when components, such as fluorine ion in the above-mentioned constituent for metal finishing, etch a metal base, pH in the interface of a metal base and a processing agent rises. When $-\text{NH}_3^+$ which exists in the fusibility epoxy resin in an interface changes to $-\text{NH}_2$, the solubility of a fusibility epoxy resin falls. Consequently, in a metal base front face, an epoxy resin carries out a self-deposit, and it is imagined as that in which the chemical film which contains an epoxy resin by this will be formed.

[0022] The above-mentioned fusibility epoxy resin is per 100g of resin. - It has NH_2 and/or at least 0.1 mols $-\text{NH}_3^+$. That is, in 100g of fusibility epoxy resins in this invention, the functional group expressed with $-\text{NH}_2$ and the functional group expressed with $-\text{NH}_3^+$ mean having at least 0.1 mols in total. An epoxy resin becomes meltable in an acid, by this, in case the condition of having dissolved in stability into the above-mentioned constituent for metal finishing can be maintained and chemical conversion of the metal base is carried out, when pH in a base material front face rises, a self-deposit will be carried out, and it will be contained as a component in the chemical film formed, consequently the adhesion on the front face of a base material will improve. The fusibility to an acid falls that it is less than 0.1 mols, and there is a possibility of depositing in a processing bath. The above-mentioned fusibility epoxy resin is per 100g of resin.

- What has NH_2 and/or $-\text{NH}_3^+$ 0.1 mols of minimums and 1.33 mols of upper limits is desirable. A more desirable minimum is 0.3 mols and a more desirable upper limit is 0.5 mols. Furthermore, a desirable minimum is 0.4 mols.

[0023] As for the above-mentioned fusibility epoxy resin, it is desirable that it is what adds ketimine to the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin of weight per epoxy equivalent 150-1000, neutralizes with an acid further, and is obtained. That is, for example, the above-mentioned fusibility epoxy resin is in resin by preparing a ketimine adduct and neutralizing the obtained ketimine adduct with an acid further by carrying out the addition reaction of the ketimine to the resin which the minimum of weight per epoxy equivalent prepared 150, and the upper limit prepared the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin of 1000 first, and was subsequently prepared. - What is obtained by introducing NH_2 and $-\text{NH}_3^+$ can be mentioned.

[0024] It can control that the above-mentioned fusibility epoxy resin deposits during a processing bath, and it can be made to exist in stability, when the minimum of the above-mentioned weight per epoxy equivalent is 150 and an upper limit is 1000. There is a possibility that it may not function as a fusibility epoxy resin [in / that it is less than 150 / this invention]. When 1000 is exceeded, there is a possibility that the solubility to an acid cannot be held. A desirable minimum is 200, a desirable upper limit is 800, a more desirable minimum is 400, and a more desirable upper limit is 600.

[0025] It can manufacture by well-known approaches, such as blending and reacting so that the minimum of the above-mentioned weight per epoxy equivalent may be set to 150 by weight per epoxy equivalent and an upper limit may be set to 150-1000 in epichlorohydrin, bisphenol A, and/or Bisphenol F, for example as the manufacture approach of the bisphenol A mold epoxy resin of 1000, and/or a bisphenol female mold epoxy resin. Moreover, weight per epoxy equivalent can also use the commercial bisphenol A mold epoxy resin and/or commercial bisphenol female mold epoxy resin which are 150-1000.

[0026] It can obtain also by making it blend and react so that the minimum of the above-mentioned weight per epoxy equivalent may be set to 150 by weight per epoxy equivalent and an upper limit may be set to 150-1000 in an epoxy resin, commercial bisphenol A, and/or commercial Bisphenol F as the manufacture approach of the bisphenol A mold epoxy resin of 1000, and/or a bisphenol female mold epoxy resin.

[0027] A solvent, a catalyst, etc. can be used together and manufactured in case the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F are reacted. As the above-mentioned solvent, propylene glycol monomethyl ether, methyl isobutyl ketone, a xylene, etc. can be mentioned, for example. Especially, propylene glycol monomethyl ether is desirable.

[0028] It is desirable that it is the content from which the minimum of the solid content concentration in the constituent used for a reaction becomes 60 mass % as a content of the above-mentioned solvent, and an upper limit becomes 98 mass %. When it is under 60 mass % or 98 mass % is exceeded, there is a possibility that advance of a reaction may be checked. A more desirable minimum is 70 mass % and a more desirable upper limit is 95 mass %.

[0029] As the above-mentioned catalyst, 2-ethyl-4-methylimidazole, N, and N-dimethyl benzylamine etc. can be mentioned, for example. Especially, 2-ethyl-4-methylimidazole is desirable.

[0030] To solid content 100 mass % of the commercial epoxy resin with which the content of the above-mentioned catalyst is used for a reaction, a desirable minimum is 50 ppm and a desirable upper limit is 500 ppm. It is not economical, if there is a possibility that the effectiveness added as it is less than 50 ppm may not be seen and it exceeds 500 ppm. A more desirable minimum is 100 ppm and a more desirable upper limit is 300 ppm.

[0031] It is desirable to perform the reaction with the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F under inert gas ambient atmospheres, such as nitrogen. The epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or reaction temperature in a reaction with the above-mentioned bisphenol F can usually be performed at about 100-200 degrees C. It is not

economical, if there is a possibility that a reaction rate may become it small that it is less than 100 degrees C and it exceeds 200 degrees C.

[0032] If weight per epoxy equivalent is set to 150-1000, the reaction with the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F will end a reaction, and will be about 1 - 10 hours as usual reaction time. When it is less than 1 hour or exceeds 10 hours, a possibility of 150-1000 of becoming out of range has weight per epoxy equivalent. In addition, as for the reaction with the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F, it is usually desirable to carry out investigating the weight per epoxy equivalent of an epoxy resin during a reaction.

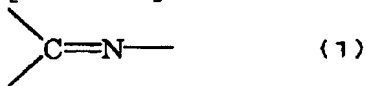
[0033] In a reaction with the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F, JIS-K7236 (weight-per-epoxy-equivalent test method of an epoxy resin) can be mentioned as an approach of investigating weight per epoxy equivalent during a reaction, for example.

[0034] A minimum with the desirable number average molecular weight of the resin obtained by the reaction with the epoxy resin of the above-mentioned marketing, above-mentioned bisphenol A, and/or the above-mentioned bisphenol F is 300, a desirable upper limit is 2000, a more desirable minimum is 500 and a more desirable upper limit is 1500. There is a possibility that it may not function as a fusibility epoxy resin [in / that it is less than 300 / this invention]. When 2000 is exceeded, there is a possibility that the solubility to an acid cannot be held.

[0035] The above-mentioned ketimine means the compound which has at least one structure expressed with the following type (1), and has an epoxy group and at least one functional group which reacts.

[0036]

[Formula 1]



[0037] As the above-mentioned epoxy group and a functional group which reacts, -NH- etc. can be mentioned, for example.

[0038] The minimum of the weight per epoxy equivalent obtained by the approach mentioned above adds the above-mentioned ketimine to 150, and an upper limit adds it to the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin of 1000. After making the above-mentioned ketimine add, by neutralizing with an acid, the 1st class amino group is introduced and, thereby, the stability in the inside of the acid solution of the fusibility epoxy resin obtained becomes good.

[0039] As the above-mentioned ketimine, mono-ketimine, diketimine, etc. can be mentioned, for example. The aminoethylethanolamine MIBK block object (aminoethylethanolamine blockade object) acquired by not being limited especially as the above-mentioned mono-ketimine, for example, making aminoethylethanolamine and methyl isobutyl ketone (MIBK) react can be mentioned.

[0040] The diethylenetriamine MIBK block object (diethylenetriamine blockade object) acquired by not being limited especially as the above-mentioned diketimine, for example, making diethylenetriamine and methyl isobutyl ketone (MIBK) react can be mentioned.

[0041] Since pH in which the direction of the fusibility epoxy resin obtained by diketimine deposits as resin is higher than the fusibility epoxy resin obtained by mono-ketimine as the above-mentioned ketimine, the amino group is introduced using diketimine, it is [direction] desirable and a diethylenetriamine MIBK block object (diethylenetriamine blockade object) is more desirable.

[0042] In case the addition reaction of the above-mentioned ketimine is added and carried out, as for reaction temperature, it is desirable to carry out at 50-150 degrees C. It is not economical, if there is a possibility that a reaction rate may become it small that it is less than 50 degrees C and it exceeds 150 degrees C.

[0043] In case the addition reaction of the above-mentioned ketimine is added and carried out, as for reaction time, it is desirable that it is 10 minutes – 5 hours. It is not economical, if there is a possibility that the reaction of an epoxy group and the amino group may not advance completely that it is less than 10 minutes and it exceeds 5 hours.

[0044] As for the addition of the above-mentioned ketimine, it is desirable that it is the addition from which an upper limit turns into [the minimum of weight per epoxy equivalent] 0.8Eq of amine (except for amine blocked by MIBK etc.) minimums and 1.2Eq of upper limits to 150 to 1Eq of epoxy of the bisphenol A mold epoxy resin of 1000 and/or a bisphenol female mold epoxy resin. Even if there is a possibility that the solubility to an acid may fall that it is less than 0.8Eq and it exceeds 1.2Eq, there is fear which is not economical. A more desirable minimum is 0.9Eq, a more desirable upper limit is 1.1Eq, and it is 1Eq still more preferably.

[0045] It is desirable that the solid content concentration in the constituent which reacts in case the addition reaction of the above-mentioned ketimine is added and carried out is 50 to 90 mass %. It is desirable to carry out by adding solvents, such as propylene glycol monomethyl ether used for the reaction mentioned above, for example, in adjustment of solid content concentration.

[0046] The above-mentioned fusibility epoxy resin neutralizes further the bisphenol A mold epoxy resin and/or bisphenol female mold epoxy resin with which the ketimine obtained by the approach mentioned above was added with an acid, and is obtained. By neutralizing with an acid, it can become what has -NH_2 and -NH_3^+ , and the fusibility epoxy resin obtained can be dissolved in stability in an acid solution.

[0047] Stirring the container into which an acid and water were put, for example as an approach of obtaining a fusibility epoxy resin by neutralizing with the above-mentioned acid, it can carry out by dropping in a container the epoxy resin which added the ketimine obtained by the approach mentioned above, and, thereby, a fusibility epoxy resin can be obtained. As for the water to be used, it is desirable that it is pure water.

[0048] Especially if the amino group introduced is neutralized as the above-mentioned acid, it will not be limited, for example, an acetic acid, a nitric acid, etc. can be mentioned. Especially, the soluble point of resin to an acetic acid is desirable.

[0049] In case it neutralizes by dropping the epoxy resin which added ketimine in the container into which the above-mentioned acid and water were put, it is desirable to adjust the amount of the above-mentioned acid so that a neutralization index may become 10 – 100%. It is not economical, if there is a possibility that the solubility to the acid of the epoxy resin obtained as it is less than 10% may fall and it exceeds 100%. In addition, the above-mentioned neutralization index means the rate that the amino group introduced into the epoxy resin is neutralized by the acid.

[0050] It is desirable that set in case it neutralizes by dropping the epoxy resin which added ketimine in the container into which the above-mentioned acid and water were put, and the solid content concentration of the constituent after resin dropping becomes 30 – 70 mass %.

[0051] As for the fusibility epoxy resin obtained by the approach mentioned above, it is desirable to save in the condition of having made it neutralization and aqueous after reaction termination. Since it can carry out by this by adding the epoxy resin solution saved in the condition of having dissolved in water in case the constituent for metal finishing of this invention is made to contain a fusibility epoxy resin, the constituent for metal finishing can be prepared efficiently. Moreover, since viscosity cannot carry the amine-ized epoxy resin easily highly, the direction neutralized and made aqueous from the acid tends to treat it.

[0052] When adding the above-mentioned fusibility epoxy resin as a component of the above-mentioned constituent for metal finishing, it is desirable to dilute a fusibility epoxy resin and the epoxy resin solution saved in the condition of having dissolved in the above-mentioned water bywater, and to use it.

[0053] It is desirable to dilute in the fusibility epoxy resin solution after dilution, in the case of the above-mentioned dilution, so that solid content concentration may become 5 – 25%. In case water is added and diluted, adding gradually in a container is desirable, for example, when the solid content concentration of the constituent obtained after dropping of the epoxy resin which

added the above-mentioned ketimine is 50%, it is desirable to add water one by one so that it may become 50% to 40%, 30%, 20%, and 10%. In addition, when diluting, water may be added continuously and water may be added intermittently. As for the water to be used, it is desirable that it is pure water.

[0054] The content as solid content of the above-mentioned fusibility epoxy resin is mass criteria in the above-mentioned constituent for metal finishing, desirable minimums are 20pm(s) and a desirable upper limit is 2000 ppm. When there is a possibility that the proper amount of resin deposits may not be obtained in the chemical film obtained as it is less than 20 ppm and it exceeds 2000 ppm, there is a possibility that a chemical film may not be formed efficiently. A more desirable minimum is 100 ppm and a more desirable upper limit is 1000 ppm.

[0055] The above-mentioned constituent for metal finishing does not contain phosphoric-acid ion substantially. If phosphoric-acid ion is not included substantially, it means not being contained, so that phosphoric-acid ion acts as a component in a chemical conversion agent, and in the constituent for metal finishing of this invention, it is mass criteria and, specifically, means that it is less than 10 ppm. When phosphoric-acid ion is included substantially, the zirconium and/or titanium content in the coat formed decrease, and there is a possibility that engine performance, such as corrosion resistance and abrasion resistance, may fall. Since the constituent for metal finishing of this invention does not contain phosphoric-acid ion substantially, it can control the yield of sludges, such as phosphoric-acid iron generated when using a phosphoric-acid zinc processing agent, not using Lynn leading to an environmental load substantially, and phosphoric-acid zinc.

[0056] The minimum of pH is [2.5 and the upper limit of the above-mentioned constituent for metal finishing] 4.5. if there is a possibility that it may be inferior to the engine performance of the chemical film obtained since the coating weight of resin is not enough as it is less than 2.5 and 4.5 is exceeded -- formation -- there is a possibility that a fusibility epoxy resin may deposit in a bath. A desirable minimum is 3.0, a desirable upper limit is 4.0, a more desirable minimum is 3.3 and a more desirable upper limit is 3.7.

[0057] As for adjustment of pH in the above-mentioned constituent for metal finishing, it is desirable to carry out using the acid or base which does not have a bad influence on chemical conversion, such as a nitric acid, perchloric acid, a sulfuric acid, a sodium nitrate, ammonium hydroxide, a sodium hydroxide, and ammonia. For example, the approach of mentioning the approach of adjusting by the nitric acid, ammonia, or a nitric acid and a sodium hydroxide etc., and adjusting with a nitric acid and ammonia is desirable. Even if it makes a nitric acid, ammonia, and a sodium hydroxide contain in a processing agent, since these are not coat formation components, they can maintain pH in the range of desired by supplying the zirconium ion which is the component which decreases by chemical conversion, titanium ion, fluorine ion, and a fusibility epoxy resin.

[0058] In the above-mentioned constituent for metal finishing, when adjusting pH by making nitrate ion contain in a processing agent, the content of nitrate ion is mass criteria, a desirable minimum is 100 ppm and a desirable upper limit is 5000 ppm. When pH of a processing agent cannot be maintained to 2.5-4.5 as it is less than 100 ppm, but there is a possibility that a good coat may not be formed and it exceeds 5000 ppm, there is a possibility that a coat may not be formed efficiently. A more desirable minimum is 200 ppm and a more desirable upper limit is 3000 ppm.

[0059] As a base material which can apply the constituent for metal finishing of this invention, an iron system base material, a zinc system base material, an aluminum system base material, etc. can be mentioned, for example. As for the base material and the above-mentioned aluminum system base material which some or all of a base material becomes from zinc and/or its alloy, as for the base material and the above-mentioned zinc system base material which some or all of a base material becomes from iron and/or its alloy, some or all of a base material means [the above-mentioned iron system base material] the base material which consists of aluminum and/or its alloy.

[0060] As the above-mentioned iron system base material, cold rolled sheet steel, hot rolled sheet steel, etc. can be mentioned, for example. As the above-mentioned zinc system base

material, zinc, such as electroplating of zinc systems, such as a galvanized steel sheet, a zinc-nickel-plating steel plate, a zinc-iron plating steel plate, a zinc-chrome plating steel plate, a zinc-aluminum plating steel plate, a zinc-titanium plating steel plate, a zinc-magnesium plating steel plate, and a zinc-manganese plating steel plate, hot dipping, and a vacuum evaporation plating steel plate, or a zinc system alloy-plating steel plate can be mentioned, for example. As the above-mentioned aluminum system base material, a No. 5000 system aluminium alloy, a No. 6000 system aluminium alloy, etc. can be mentioned, for example.

[0061] Only a zinc system base material can also carry out chemical conversion only of the aluminum system base material independently, only an iron system base material can also carry out chemical conversion of two or more kinds, for example, an iron system base material and a zinc system base material, to coincidence among these base materials, and the constituent for metal finishing of this invention can also carry out chemical conversion of an iron system base material, a zinc system base material, and the aluminum system base material to coincidence. Chemical conversion of the structures, such as an automobile car body which has an iron system base material like cold rolled sheet steel, a zinc system base material like a zinc steel plate, and an aluminum system base material like a No. 6000 system aluminium alloy in coincidence by this, can be carried out to coincidence with the constituent for metal finishing of this invention, and chemical conversion of the components, such as an aluminum wheel, can also be carried out.

[0062] as the chemical conversion approach which carries out chemical conversion of an iron system base material, a zinc system base material, and the aluminum system base material with the constituent for metal finishing of this invention -- cleaning processing, after [cleaning] rinsing processing, chemical conversion, and formation -- it is desirable that it is the approach of consisting of back rinsing processing, and the above-mentioned chemical conversion approach can be applied to one sort in an iron system base material, a zinc system base material, and an aluminum base material, or two sorts or more.

[0063] The above-mentioned cleaning processing is performed in order to remove oil and dirt adhering to a base material front face, and in 30-55 degrees C, immersion processing of several minute about room is usually made by degreasers, such as phosphorus-free and a non-nitrogen cleaning penetrant remover. A request can also perform preliminary cleaning processing before cleaning processing. The above-mentioned rinsing processing after cleaning is performed by spray processing by 1 time or more than it with a lot of rinsing water, in order to rinse the degreaser after cleaning processing.

[0064] The above-mentioned chemical conversion is the constituent for metal finishing of this invention, by carrying out chemical conversion of the base material, makes a chemical film form in a base material front face, and gives corrosion resistance and abrasion resistance. Dip coating, a spray method, etc. can be mentioned as an art.

[0065] In the above-mentioned chemical conversion, the minimum with the desirable temperature of the above-mentioned constituent for metal finishing is 20 degrees C, a desirable upper limit is 60 degrees C, a more desirable minimum is 40 degrees C and a more desirable upper limit is 50 degrees C. When it is inferior to reactivity in it being less than 20 degrees C, the amount of coats formed becomes small, there is a possibility that corrosion resistance may fall and it exceeds 60 degrees C, there is a possibility that the loss of energy may become large.

[0066] In the above-mentioned chemical conversion, the minimum with the desirable processing time of the above-mentioned constituent for metal finishing is 30 seconds, a desirable upper limit is 5 minutes, a more desirable minimum is 60 seconds and a more desirable upper limit is 180 seconds. When the amount of coats formed as it is less than 30 seconds is not enough, there is a possibility that corrosion resistance and abrasion resistance may fall and it exceeds 5 minutes, there is fear that the effectiveness in coat formation is bad.

[0067] the above -- formation -- back rinsing processing is performed by 1 time or more than it in order to make it not have a bad influence on the paint film appearance after subsequent electropainting etc. In this case, it is appropriate that the last rinsing is performed with pure water. this formation -- in back rinsing processing, either spray rinsing or immersion rinsing is OK, and it can also rinse combining these approaches. the above -- formation -- according to a

well-known approach, it dries if needed and after back rinsing processing can perform electropainting and powder coating after that.

[0068] In the approach of processing using the phosphoric-acid zinc chemical conversion agent put in practical use conventionally, since the chemical conversion approach which carries out chemical conversion of an iron system base material, a zinc system base material, and the aluminum system base material with the constituent for metal finishing of this invention does not need to perform needed surface control processing, it can perform chemical conversion of a base material more efficiently.

[0069] As the zirconium in the chemical film formed by the above-mentioned chemical conversion approach, and/or an amount of titanium metals, 15mg/m², and the desirable upper limit of a desirable minimum are 60 mg/m², more desirable minimums are 20 mg/m² and more desirable upper limits are 30 mg/m². Since the amount [in / that they are less than two 15 mg/m / a chemical film] of metals is small, even if there is a possibility that engine performance, such as corrosion resistance and adhesion, may not be securable and it exceeds 60 mg/m², there is a possibility that engine performance, such as corrosion resistance and adhesion, may worsen. In addition, a zirconium and/or the amount of titanium metals mean the amount of metals of the sum total of the zirconium and titanium in a chemical film.

[0070] As an amount of carbon coats in the chemical film formed by the above-mentioned chemical conversion approach (the amount of organic carbon), desirable minimums are 5 mg/m², desirable upper limits are 60 mg/m², more desirable minimums are 20 mg/m² and more desirable upper limits are 30 mg/m². Even if there is a possibility that engine performance, such as corrosion resistance and adhesion, may not be securable in their being less than two 15 mg/m since the amount of carbon coats is small and it exceeds 60 mg/m², there is a possibility that engine performance, such as corrosion resistance and adhesion, may worsen. In addition, the above-mentioned zirconium and/or the amount of titanium metals can be measured for example, with X-ray fluorescence equipment, and the above-mentioned amount of carbon coats (the amount of organic carbon) can be measured for example, by carbon and the moisture analysis apparatus.

[0071] the amount of coats formed by the above-mentioned chemical conversion approach lengthens the processing time in the above-mentioned chemical conversion -- and/or, coating weight to a base material can be enlarged by making processing temperature high. Thereby, by adjusting the processing time and/or processing temperature, desired coating weight can be formed on a base material, and engine performance, such as corrosion resistance and adhesion, can be raised.

[0072] The constituent for metal finishing of this invention carries out the amount content of specification of zirconium ion and/or the titanium ion, fluorine ion is contained beyond a specific value by the mole ratio to zirconium ion and/or titanium ion, from it being what makes pH of a processing agent the specific range, it becomes that in which the chemical film formed contains a zirconium and/or titanium, and, thereby, the base material obtained after paint has engine performance, such as corrosion resistance and abrasion resistance. The above-mentioned constituent for metal finishing becomes that in which the chemical film formed contains an epoxy resin from it being a thing containing a fusibility epoxy resin, and the adhesion over the base material of the chemical film obtained becomes what was more excellent compared with the case where this uses the processing agent which does not contain an epoxy resin. Moreover, since the above-mentioned constituent for metal finishing does not contain phosphoric-acid ion substantially and heavy metal is not used as an indispensable component, compared with the chemical conversion by the phosphoric-acid zinc processing agent put in practical use from the former, the amount of Lynn used as sludges, such as phosphoric-acid zinc and phosphoric-acid iron, and an environmental load or heavy metal can be decreased. Furthermore, the above-mentioned constituent for metal finishing can perform chemical conversion from it not being necessary to perform surface control processing required of the chemical conversion by phosphoric-acid zinc more efficiently.

[0073]

[Example] An example explains this invention still more concretely below. However, this invention

is not limited to these examples. Moreover, among an example, especially, the "section" means the "mass section", as long as there is no notice.

[0074] In the reaction container equipped with example of manufacture 1 agitator, a cooler, a temperature controller, nitrogen installation tubing, and a dropping funnel, the liquefied epoxy resin DER-331 (bisphenol A mold epoxy resin by the Dow Chemical Co.) 386 mass section, The bisphenol A 114 mass section, the propylene-glycol-monomethyl-ether 56 mass section, Teaching the 2-ethyl-4-methylimidazole 0.06 mass section, considering as the constituent of solid content concentration 90 mass %, and purging this reaction container with nitrogen gas After carrying out a temperature up to 145 degrees C, it was kept warm for 3 hours and the bisphenol A mold epoxy resin constituent of weight per epoxy equivalent 500 and number average molecular weight 1000 was compounded. By carrying out 69 mass sections addition of the propylene glycol monomethyl ether at the obtained bisphenol A mold epoxy resin constituent, it considered as the bisphenol A mold epoxy resin constituent of solid content concentration 80 mass %, and cooled at 90 degrees C.

[0075] Next, an aminoethylethanolamine MIBK block object (aminoethylethanolamine blockade object) and the 236 mass sections were added in the 625 mass sections (considering as solid content 500 mass sections), and the bisphenol A mold epoxy resin constituent cooled by 90 degrees C was blended with them so that it might become 1Eq of amines (except for the amine blocked by methyl isobutyl ketone) to 1Eq of epoxy. Furthermore, after carrying out 119 mass sections addition of the propylene glycol monomethyl ether so that it may become solid content concentration 70 mass %, the temperature of a constituent was adjusted to 115 degrees C, keep it warm for 1 hour, and it was made to react, it cooled at 100 degrees C by neglect after that, and the epoxy resin which mono-ketimine (aminoethylethanolamine MIBK block object) added was compounded.

[0076] Next, stirring the container into which the acetic-acid 66 mass section of 90 mass % and the pure-water 322 mass section were put with a chemical stirrer 970 mass sections dropping of the epoxy resin which the obtained mono-ketimine (aminoethylethanolamine MIBK block object) added is carried out. The fusibility epoxy resin solution 1 of solid content concentration 10 mass % was prepared by compounding solid content concentration 50 mass % and the resin constituent of 50% of neutralization indices, and carrying out sequential dropping of the pure water further (-NH₃⁺ about 0.2 mols / [-NH₂ and/or], 100g of resin).

[0077] Instead of the example of manufacture 2 aminoethylethanolamine MIBK block object (aminoethylethanolamine blockade object), the fusibility epoxy resin solution 2 was prepared like the example 1 of manufacture except having used the diethylenetriamine MIBK block object (diethylenetriamine blockade object) (-NH₃⁺ about 0.4 mols / [-NH₂ and/or], 100g of resin).

[0078] the example 3 of manufacture -- liquefied -- liquefied instead of epoxy resin DER-331 (bisphenol A mold epoxy resin by the Dow Chemical Co.), and bisphenol A -- the fusibility epoxy resin solution 3 was prepared like the example 2 of manufacture except having used epoxy resin DER-354 (bisphenol female mold epoxy resin by the Dow Chemical Co.), and Bisphenol F.

[0079] Instead of the example of comparison manufacture 1 aminoethylethanolamine MIBK block object (aminoethylethanolamine blockade object), the comparison resin solution 1 was prepared like the example 1 of manufacture except having used the methylethanol amine.

[0080] Instead of the example of comparison manufacture 2 aminoethylethanolamine MIBK block object (aminoethylethanolamine blockade object), the comparison resin solution 2 was prepared like the example 1 of manufacture except having used diethanolamine.

[0081] Cold rolled sheet steel of example 1 marketing; paint pretreatment and electropainting were given to SPCC-SD (Japanese test panel company make, 70mmx150mmx0.8mm) on condition that the following.

(1) Paint pretreatment cleaning processing : 40 degrees C carried out immersion processing for 2 minutes by 2 mass % "the surfboard cleaner EC 92" (degreaser by Nippon Paint Co., Ltd.). After [cleaning] rinsing processing: Spray processing was carried out for 30 seconds with tap water.

Chemical conversion: Using the zircon hydrofluoric acid, the hydrofluoric acid, and the nitric acid, it considered as zirconium ion 100ppm, fluorine ion 125ppm, and 1000 ppm of nitrate ion, 500

ppm was added by having made into solid content the fusibility epoxy resin solution 1 obtained in the example 1 of manufacture, and the constituent for metal finishing which adjusted pH to 3 or 4 using ammonia was prepared. After adjusting whenever [bath temperature / of the prepared constituent for metal finishing] to 40 degrees C, immersion processing of the cold rolled sheet steel (SPCC-SD) was carried out for 120 seconds.

formation -- back rinsing processing: -- spray processing was carried out for 30 seconds with tap water.

pure-water rinsing processing: -- the rinse by pure water -- spray processing was carried out for 30 seconds.

Desiccation processing: The cold rolled sheet steel after rinsing processing was dried for 10 minutes at 80 degrees C in the electric drying furnace, and the steel plate with which the chemical film was formed was obtained.

(2) Electropainting of the cold rolled sheet steel with which the electropainting above-mentioned paint pretreatment (1) was performed, and the chemical film was formed was carried out so that it might become 10 micrometers of desiccation thickness using "power NIKUSU 110" (cation electrodeposition paint by Nippon Paint Co., Ltd.), and it burned by having heated for 20 minutes at 170 degrees C after rinsing, and the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed was obtained.

[0082] The steel plate with which the chemical film was formed like the paint head end process (1) of an example 1 was obtained except having used the steel plate and fusibility epoxy resin solution which were shown in Table 1 instead of two to example 12 cold rolled sheet steel, and the fusibility epoxy resin solution 1. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0083] Instead of the constituent for metal finishing in example 13 example 1, a titanium hydrofluoric acid, A hydrofluoric acid and a nitric acid are used. Titanium ion 100ppm, fluorine ion 240ppm, Consider as 1000 ppm of nitrate ion, and 500 ppm is added by making into solid content the fusibility epoxy resin solution 2 obtained in the example 2 of manufacture. The steel plate with which the chemical film was formed like the process before paint of an example 1 (1) was obtained except having carried out chemical conversion using the constituent for metal finishing which adjusted pH to 3 or 4 using ammonia. Furthermore, the cold rolled sheet steel with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0084] The steel plate with which the chemical film was formed like the paint head end process (1) of an example 13 was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 14 to example 16 cold rolled sheet steel. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0085] The steel plate with which the chemical film was formed like the paint head end process (1) of an example 1 was obtained except having used the comparison resin solution 1 obtained in the example 1 of comparison manufacture instead of the example of comparison 1 fusibility epoxy resin solution 1. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0086] The steel plate with which the chemical film was formed like the paint head end process (1) of an example 1 was obtained except having used the steel plate and comparison resin solution which were shown in Table 1 instead of two to example of comparison 8 cold rolled sheet steel, and the fusibility epoxy resin solution 1. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0087] The steel plate with which the chemical film was formed like the paint head end process (1) of an example 1 was obtained except having not used the example of comparison 9 fusibility epoxy resin solution 1. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0088] The steel plate with which the chemical film was formed like the process before paint of the example 9 of a comparison (1) was obtained except having used the steel plate shown in ten to example of comparison 12 table 1. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0089] In example of comparison 13 paint pretreatment (1), using "surfboard fine 5N-8M" (Nippon Paint Co., Ltd. tabulation side regulator), perform surface control processing for 30 seconds at a room temperature, and it sets to chemical conversion after the rinsing processing after cleaning. The steel plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of an example 1 was obtained using "surfboard dyne SD-6350 (phosphoric-acid zinc processing agent by Nippon Paint Co., Ltd.)" except having carried out immersion processing for 2 minutes at the temperature of 35 degrees C. Furthermore, the cold rolled sheet steel with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0090] The steel plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of the example 9 of a comparison was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 14 to example of comparison 16 cold rolled sheet steel. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0091] In example of comparison 17 paint pretreatment (1), only cleaning processing and rinsing processing after cleaning were performed, and the steel plate with which the electrodeposited paint film was further formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0092] The steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the example 17 of a comparison was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 18 to example of comparison 20 cold rolled sheet steel.

[0093] Instead of adjusting to example of comparison 21pH3, or 4, the cold rolled sheet steel with which the chemical film was formed like the example 1 was obtained except having adjusted to pH2. Furthermore, the cold rolled sheet steel with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0094] The steel plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of the example 21 of a comparison was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 22 to example of comparison 24 cold rolled sheet steel. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0095] Instead of adjusting to example of comparison 25pH3, or 4, the cold rolled sheet steel with which the chemical film was formed like the example 2 was obtained except having adjusted to pH2. Furthermore, the cold rolled sheet steel with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0096] The steel plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of the example 25 of a comparison was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 26 to example of comparison 28 cold rolled sheet steel. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0097] Instead of adjusting to example of comparison 29pH3, or 4, the cold rolled sheet steel with which the chemical film was formed like the example 3 was obtained except having adjusted to pH2. Furthermore, the cold rolled sheet steel with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0098] The steel plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of the example 29 of a comparison was obtained except having used the steel plate shown in Table 1 instead of 30 to example of comparison 32 cold rolled sheet steel. Furthermore, the steel plate with which the electrodeposited paint film was formed like the electropainting (2) of an example 1 was obtained.

[0099] [Evaluation] The approach which showed below the steel plate with which the steel plate with which the chemical film obtained by examples 1-16 and the examples 1-32 of a comparison was formed, and the electrodeposited paint film were formed, respectively estimated the amount of metals in a chemical film and the amount of carbon coats (mg/m²), and the coat engine performance in a salt water immersion test, and the result was shown in Tables 1 and 2 by it.

[0100] The zirconium or the amount of titanium metals (mg/m²) of a chemical film of a steel plate which performed the process before paint (1) was measured by "XRF1700" (X-ray

fluorescence equipment by Shimadzu Corp.), and the amount of carbon coats (mg/m²) was measured in the amount of metals, the amount (mg/m²) examples 1-16 of carbon coats and the examples 1-12 of a comparison, and 21-32 by "RC412" (the carbon made from LECO, and moisture analysis apparatus).

[0101] In the salt water immersion test examples 1-16 and the examples 1-32 of a comparison, after putting the two vertical parallel cut which reaches to a base into the steel plate which performed a front [paint] process (1) and electropainting (2), it was immersed at 50 degrees C into 5%NaCl water solution for 480 hours. Then, after sticking adhesive tape on the cut section, the tape was exfoliated and the paint film peeling width of face (mm, max) of the both sides from the cut section was measured.

[0102] In addition, the publication in Table 1 and 2 shows the following.

SPC steel plate; cold rolled sheet steel "SPCC-SD (Japanese test panel company make)"

GA steel plate; zinc steel plate "an alloying melting galvanized steel sheet (eyes ***** 45 / 45 g/m², Nippon Steel CORP. make)"

5000 system aluminum; No. 5000 system aluminium alloy "5032 (Kobe Steel, Ltd. make)"

6000 system aluminum; No. 6000 system aluminium alloy "6K21 (Kobe Steel, Ltd. make)"

resin 1; -- fusibility epoxy resin solution 1 resin 2; fusibility epoxy resin solution 2 resin -- 3;

resin 3; comparison resin 1; comparison resin -- amount of solution 1

comparison resin 2; comparison resin solution 2Zr; -- amount [in a chemical film] of amount Ti

of zirconium metals; -- amount carbon content [in a chemical film] of titanium metals; -- the

amount of organic carbon in a chemical film [0103]

[Table 1]

		鋼板	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)			塩水浸漬 試験 (mm)
					Zr量	Ti量	炭素量	
実施例	1	SPC鋼板	樹脂1	3	24	—	30	12
				4	33	—	39	16
	2	SPC鋼板	樹脂2	3	26	—	40	6
				4	32	—	52	9
	3	SPC鋼板	樹脂3	3	26	—	38	6
				4	33	—	48	8
	4	GA鋼板	樹脂1	3	28	—	33	2
				4	35	—	29	2
	5	GA鋼板	樹脂2	3	28	—	40	2
				4	36	—	29	2
	6	GA鋼板	樹脂3	3	26	—	38	2
				4	34	—	30	2
	7	5000系アルミ	樹脂1	3	39	—	13	0
				4	27	—	25	0
	8	5000系アルミ	樹脂2	3	38	—	20	0
				4	28	—	42	0
	9	5000系アルミ	樹脂3	3	39	—	22	0
				4	29	—	40	0
	10	6000系アルミ	樹脂1	3	27	—	17	0
				4	20	—	22	0
	11	6000系アルミ	樹脂2	3	26	—	18	0
				4	24	—	35	0
	12	6000系アルミ	樹脂3	3	25	—	20	0
				4	22	—	33	0
	13	SPC鋼板	樹脂2	3	—	4	13	10
				4	—	47	26	8
	14	GA鋼板	樹脂2	3	—	29	40	2
				4	—	39	32	2
	15	5000系アルミ	樹脂2	3	—	40	20	0
				4	—	28	36	0
	16	6000系アルミ	樹脂2	3	—	50	25	0
				4	—	33	37	0

[0104]

[Table 2]

		鋼板	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)		塩水浸漬 試験 (mm)
					Zr量	炭素量	
比較例	1	SPC鋼板	比較樹脂1	3	20	10	18
				4	32	16	22
	2	SPC鋼板	比較樹脂2	3	21	20	17
				4	35	30	20
	3	GA鋼板	比較樹脂1	3	31	21	3
				4	38	27	3
	4	GA鋼板	比較樹脂2	3	28	26	2
				4	35	29	2
	5	5000系アルミ	比較樹脂1	3	38	7	0
				4	21	10	0
	6	5000系アルミ	比較樹脂2	3	39	7	0
				4	27	16	0
	7	6000系アルミ	比較樹脂1	3	29	7	0
				4	17	9	0
	8	6000系アルミ	比較樹脂2	3	29	5	0
				4	16	15	0
	9	SPC鋼板	—	3	24	—	16
				4	34	—	20
	10	GA鋼板	—	3	35	—	3
				4	40	—	3
	11	5000系アルミ	—	3	34	—	1
				4	24	—	0
	12	6000系アルミ	—	3	29	—	1
				4	20	—	0
	13	SPC鋼板	—	—	—	—	5
	14	GA鋼板	—	—	—	—	3
	15	5000系アルミ	—	—	—	—	2
	16	6000系アルミ	—	—	—	—	0
	17	SPC鋼板	—	—	—	—	25
	18	GA鋼板	—	—	—	—	4
	19	5000系アルミ	—	—	—	—	1
	20	6000系アルミ	—	—	—	—	1
	21	SPC鋼板	樹脂1	2	30	8	20
	22	GA鋼板	樹脂1	2	41	8	2
	23	5000系アルミ	樹脂1	2	1	0	0
	24	6000系アルミ	樹脂1	2	0	0	0
	25	SPC鋼板	樹脂2	2	30	4	18
	26	GA鋼板	樹脂2	2	40	6	2
	27	5000系アルミ	樹脂2	2	1	0	0
	28	6000系アルミ	樹脂2	2	0	0	0
	29	SPC鋼板	樹脂3	2	29	30	20
	30	GA鋼板	樹脂3	2	38	4	2
	31	5000系アルミ	樹脂3	2	1	0	0
	32	6000系アルミ	樹脂3	2	0	0	0

[0105] The amount of organic carbon in the chemical film which will be obtained according to an example if examples 1-3 are compared with the examples 1, 2, and 9 of a comparison about cold rolled sheet steel when using the processing agent containing zirconium ion is more than Tables 1 and 2, adhesion improved by this, and the test result by the salt water immersion test also became good. When examples 4-12, the examples 3-8 of a comparison, and 10-12 were compared also about the zinc steel plate, the No. 5000 system aluminium alloy, and the No. 6000 system aluminium alloy, the direction of the amount of organic carbon in the chemical film obtained according to an example has increased, and improvement was found also for the test result by the salt water immersion test compared with the example of a comparison. Moreover, even when titanium ion was included (examples 13-16), the salt water test result equivalent to the case where zirconium ion is included was obtained. In the example, compared with the case (examples 13-16 of a comparison) where a phosphoric-acid zinc processing agent is used, the equivalent salt water test result was obtained about the zinc steel plate, the No. 5000 system aluminium alloy, and the No. 6000 system aluminium alloy, and the good result was obtained rather than the case (examples 17-20 of a comparison) of only cleaning processing and the rinsing processing after cleaning. Furthermore, in cold rolled sheet steel, the salt water test result was inferior, especially concerning the examples 21-32 (in the case of pH2) of a

comparison.

[0106] Paint pretreatment and powder coating were performed to "aluminum dies casting AC-4C (cutting processing)" (the aluminum plate by the Japanese root service company, 70mmx150mmx8mm) of example 17 marketing on condition that the following.

(1) The aluminum plate with which the chemical film was formed like paint pretreatment (1) of an example 1 was obtained except having performed aluminum plate paint pretreatment chemical conversion by the following approaches.

Chemical conversion: Using the zircon hydrofluoric acid, the hydrofluoric acid, and the nitric acid, it considered as zirconium ion 100ppm, fluorine ion 125ppm, and 1000 ppm of nitrate ion, 500 ppm was added by having made into solid content the fusibility epoxy resin solution 2 obtained in the example 2 of manufacture, and the constituent for metal finishing which adjusted pH to 4 using ammonia was prepared. After adjusting whenever [bath temperature / of the prepared constituent for metal finishing] to 50 degrees C, immersion processing of the aluminum plate (aluminum dies casting AC-4C) was carried out for 90 seconds.

(2) The aluminum plate with which the aluminum plate powder coating above-mentioned aluminum plate paint pretreatment (1) was performed, and the chemical film was formed was electrostatically painted so that it might become 100 micrometers of desiccation thickness using "PAUDAKKUSU A400 clearance" (Nippon Paint Co., Ltd. milling object coating), and it burned by having heated for 20 minutes at 160 degrees C, and the aluminum plate with which the fine-particles paint film was formed was obtained.

[0107] Instead of the example 18 fusibility epoxy resin solution 2, the aluminum plate with which the chemical film was formed like the aluminum plate paint head end process (1) of an example 17 was obtained except having used the fusibility epoxy resin solution 3. Furthermore, the aluminum plate with which the fine-particles paint film was formed like the powder coating (2) of an example 17 was obtained.

[0108] The aluminum plate with which the chemical film was formed like the aluminum plate paint head end process (1) of an example 17 was obtained except having not used the example of comparison 33 fusibility epoxy resin solution 2. Furthermore, the aluminum plate with which the fine-particles paint film was formed like the powder coating (2) of an example 1 was obtained.

[0109] [Evaluation] The approach which showed below the aluminum plate with which the chemical film obtained by examples 17 and 18 and the example 33 of a comparison was formed, and the aluminum plate with which the fine-particles paint film was formed, respectively estimated the amount of metals in a chemical film and the amount of carbon coats (mg/m²), and waterproof secondary adhesion, and the evaluation result was shown in Table 3 by it.

[0110] The amount of zirconium metals (mg/m²) of the chemical film of the aluminum plate which performed the amount of metals and the process before the amount of carbon coats (mg/m²) above-mentioned aluminum plate paint (1) was measured by "XRF1700" (X-ray fluorescence equipment by Shimadzu Corp.), and the amount of carbon coats (mg/m²) was measured by "RC412" (the carbon made from LECO, and moisture analysis apparatus).

[0111] After having formed the squares (100 pieces) of 2mm spacing by the sharp cutter after the aluminum plate which performed the waterproof secondary adhesion test above-mentioned aluminum plate paint pretreatment (1) and the above-mentioned aluminum plate powder coating (2) was immersed in 40-degree C pure water for 240 hours, and sticking adhesive tape on the field, the tape was exfoliated and the number of the squares which separated from the aluminum plate was measured.

[0112] In addition, the publication in Table 3 shows the following.

Aluminum plate; "aluminum dies casting AC-4C" (Japanese root service company make) resin 2; -- fusibility -- amount of epoxy resin solution 2 resin 3; fusibility epoxy resin solution 3Zr; -- amount carbon content [in a chemical film] of zirconium metals; -- the amount of organic carbon in a chemical film [0113]

[Table 3]

		素材	樹脂	pH	皮膜量 (mg/m ²)		耐水二次 密着試験 (mm)
					Zr量	炭素量	
実施例	17	アルミ板	樹脂2	4	24	20	0/100
	18	アルミ板	樹脂3	4	24	24	0/100
比較例	33	アルミ板	—	4	24	0	100/100

[0114] From Table 3, as for the aluminum plate with which, as for the aluminum plate with which the chemical film obtained according to examples 17 and 18 was formed, organic carbon is contained in the coat, and the fine-particles paint film was formed, exfoliation was not seen in the waterproof secondary adhesion test. On the other hand, exfoliation was seen over the whole surface and the adhesion of what was obtained by the example 33 of a comparison to an aluminum plate improved by making a processing agent contain a fusibility epoxy resin. Thereby, the constituent for metal finishing used for examples 17 and 18 became clear [that it can use suitable for an aluminum wheel etc.].

[0115]

[Effect of the Invention] Since the constituent for metal finishing of this invention consists of a configuration mentioned above, the chemical film which can form a good chemical film in the iron system base material used for the automobile car body etc., a zinc system base material, and an aluminum system base material, and is formed in them like the conventional phosphoric-acid zinc processing agent is excellent in corrosion resistance or adhesion. Moreover, compared with a phosphoric-acid zinc processing agent, the amount of a sludge, Lynn, nitrogen, and heavy metal can also be decreased, and further, when carrying out chemical conversion of an iron system base material, a zinc system base material, and the aluminum system base material with the constituent for metal finishing of this invention, chemical conversion can be more efficiently performed from it not being necessary to perform surface control processing required of the chemical conversion by the phosphoric-acid zinc processing agent.

[Translation done.]